

Étude de pigments thermochromiques : mesures d'hygrométrie et de température

Fille d'artiste-peintre, les pigments font partie de mon environnement depuis longtemps. Je me suis intéressée aux pigments thermochromiques de par leurs propriétés et utilisations étonnantes (lutte contre la contrefaçon de billets, indicateurs de gel sur les routes...). Je me suis penchée sur l'étude du cobalt pour des raisons d'approvisionnement.

Dans un contexte d'économie d'énergie, un indicateur de température à la disposition des particuliers pourrait permettre d'éviter la surconsommation de chauffage dans les logements, notamment en ville. Par ailleurs, ce même dispositif pourrait aussi servir aux industries qui doivent vérifier température et humidité dans leurs locaux pour préserver leur production.

Ce TIPE fait l'objet d'un travail de groupe.

Liste des membres du groupe :

- CHAILLEY Pauline

Positionnement thématique (ETAPE 1)

CHIMIE (*Chimie Analytique*), CHIMIE (*Chimie Inorganique*), CHIMIE (*Chimie Théorique - Générale*).

Mots-clés (ETAPE 1)

Mots-Clés (en français)	Mots-Clés (en anglais)
<i>Thermochromisme</i>	<i>Thermochromism</i>
<i>Température</i>	<i>Temperature</i>
<i>Hygrométrie</i>	<i>Hygrometry</i>
<i>Spectrophotométrie UV-Visible</i>	<i>UV-Visible Spectrophotometry</i>
<i>Capteur</i>	<i>Sensor</i>

Bibliographie commentée

Pour parvenir à davantage de sobriété énergétique, il est fondamental de trouver des dispositifs permettant d'économiser l'énergie. D'après l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), réduire la température de 20°C à 19°C (température requise dans les établissements recevant du public) permet une économie d'énergie de 7%. Des indicateurs de température sont donc utiles pour indiquer aux particuliers et aux collectivités quand baisser le chauffage.

La température est une grandeur physique qui peut se définir d'un point de vue cinétique, pour traduire l'agitation thermique des particules, ou d'un point de vue thermodynamique, comme étant liée à l'entropie : l'origine de la température absolue correspond notamment à l'état de la matière où les particules ont une entropie minimale. Plusieurs dispositifs mesurent cette grandeur intensive

tels que les thermomètres au mercure, à infrarouges, ou encore les caméras thermiques et s'appuient sur différentes échelles (Celsius, Fahrenheit...).

Par ailleurs, un autre paramètre important à mesurer est le taux d'humidité de l'air : une trop grande humidité dans les locaux est effectivement nocive pour les personnes et pour les biens. Ainsi, des normes d'hygiène strictes s'imposent, en particulier à l'égard des industries pour éviter la détérioration de leurs locaux (décollement de revêtements, moisissures...). Des indicateurs d'hygrométrie sont donc utiles pour décider quand déshumidifier l'air.

Aussi, dans chaque ville, permettre de vivre dans un environnement sain est un enjeu majeur. La conception de dispositifs de mesure de la température et du taux d'humidité est donc nécessaire : pour être simples d'utilisation, ils peuvent reposer sur le phénomène de thermochromisme.

Le thermochromisme est un phénomène physique qui consiste en un changement de couleur lors d'une variation de la température et est assuré par la présence d'une substance appelée thermochrome. Il s'appuie sur un changement d'état physique ou sur une réaction chimique. Le thermochromisme est mis à profit dans des applications variées (domaine médical, imprimerie, indicateur de gels sur les routes...). [1]

Parmi les composés thermochromes fréquemment employés, l'ion hexaaquacobalt(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (composé thermochrome inorganique) permet de contrôler l'humidité et la température. L'équilibre chimique – sensible à la température – entre ce complexe octaédrique et l'ion tétrachlorocobaltate(II) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tétraédrique) s'accompagne d'un changement de couleur notable. Le choix de ce couple d'ions complexes se révèle donc particulièrement judicieux.[2,3] La synthèse d'un complexe thermochromique de tétrachlorocuprate(II) de diméthylamonium permet de même l'étude du thermochromisme, en établissant des similitudes avec les complexes du cobalt(II).[4]

La couleur des complexes tétraédriques et octaédriques peut s'expliquer par la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires des complexes. Dans les deux cas, on appelle « bloc d » l'ensemble des cinq orbitales moléculaires principalement développées sur les orbitales d du métal. Dans le métal isolé, les cinq orbitales d sont dégénérées ; au contraire, la formation du complexe induit une levée partielle de la dégénérescence des orbitales d, avec formation de deux niveaux d'énergie : un niveau triplement dégénéré, issu des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , et un niveau doublement dégénéré, constitué des orbitales des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . L'écart énergétique entre ces orbitales est appelé éclatement du champ cristallin. Celui-ci étant de l'ordre de grandeur de l'énergie de la lumière visible, les complexes peuvent donc absorber les radiations électromagnétiques dans ce domaine. Il en résulte une coloration des complexes (en solution ou cristallisés).[3,5] Par exemple, l'ion complexe hexaaquatitane(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbe vers 500 nm (c'est à dire dans le vert) et apparaît de la couleur complémentaire, c'est-à-dire rouge.

La détermination de grandeurs thermodynamiques (enthalpie standard et entropie standard de 2 réaction) permet aussi de caractériser l'équilibre entre les deux complexes thermochromes du

cobalt(II).[6,7]

En analysant la couleur du composé par un système informatique, il est ainsi possible de déterminer la composition du mélange, d'en déduire la constante d'équilibre et grâce à la relation de Van't Hoff de remonter à la température du milieu.

Problématique retenue

Comment estimer la température et l'humidité à l'aide d'un capteur au cobalt pour optimiser le chauffage d'une pièce ?

Objectifs du TIPE

- Étude de la couleur d'une solution de cobalt en fonction de la température.
- Détermination des coefficients d'absorption molaire des complexes CoCl_4^{2-} et CoCl_2
- Calculs des incertitudes-types associées ainsi que pour les enthalpies et entropies standard de réaction à l'aide de simulation Monte Carlo et du langage Python.
- Etude expérimentale du changement de couleur du cobalt par un changement d'humidité du milieu.
- Réalisation d'un capteur d'humidité avec des cristaux de cobalt.
- Comprendre le phénomène de thermochromisme grâce à la théorie du champ cristallin et les diagrammes d'orbitales.

Références bibliographiques (ETAPE 1)

- [1] OLIKROM : OliKrom smart color, Thermochromes: pigments, encres, peintures : <https://www.olikrom.com/fr/thermochromes/>
- [2] GEORGE L.GILBERT : « Tested demonstration: Thermochromic Behavior of Cobalt (II) Halides in Nonaqueous Solvents and on Filter Paper » : *Journal of Chemical Education*, Volume 68, Issue 9 (September 1991), p779-780, <https://doi.org/10.1021/ed068p779>
- [3] CHRISTIAN SCHRAMM, ANGELIKA KITZKE AND RICHARD TESSADRI : « Cobalt chloride-based humidity sensor attached to sol-gel modified cellulosic material » : *Cellulose Chemistry and Technology*, Volume 51 (3-4) (2017), p273-282
- [4] FLORENCE ET JÉRÔME GIRARD : Chimie Inorganique et Générale des Expériences pour mieux comprendre : collection De Boeck ISBN-13 : 9782804190743
- [5] FLORENCE DAUMARIE, PASCAL GRIESMAR, SOLANGE SALZARD : Florilège de chimie pratique, Deuxième édition revue et augmentée, Etude de complexes inorganiques : , Hermann Editeur des sciences et des arts, 1998 ISBN : 9782705663735
- [6] JONATHAN PIARD, BLAISE GATIN-FRAUDET, AURÉLIEN GRENIER, TIMOTHÉE MAUJEAN, LOUIS PÉAULT ET RACHEL MÉALLET-RENAULT : « Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II) » : *Bulletin de*

l'Union des Physiciens, n°999 (Dec 2017), p1221-1253

[7] MICHAEL J. DEGRAND, M. LEIGH ABRAMS, JUDITH L. JENKINS AND LAWRENCE E. WEICH : « Gibbs Energy Changes during Cobalt Complexation : A Thermodynamics Experiment for the General Chemistry Laboratory » : *Journal of Chemical Education, Volume 88, Issue 5 (May 2011), p634-636, <https://doi.org/10.1021/ed100833x>*