



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

*La découverte consiste à regarder
la même chose que tout le monde
et à penser quelque chose d'autre.*

Albert Szent-Györgi

Remarque liminaire

En dépit d'apparences parfois ludiques, des expériences de chimie ne sont jamais un jeu, et sont rarement sans danger.

Les expériences décrites dans les pages qui suivent ne peuvent être menées que sous la supervision de professionnels de la chimie disposant des connaissances, du savoir-faire et des infrastructures nécessaires pour stocker ou manipuler en toute sécurité les substances et dispositifs impliqués. Ces professionnels veilleront à prendre, en connaissance de cause, toutes les précautions utiles pour ne pas nuire à eux-mêmes, à autrui ou à l'environnement.

Les indications de sécurité figurant dans le texte ne sont en aucun cas exhaustives. Les auteurs déclinent toute responsabilité quant aux accidents qui pourraient survenir lors de l'exécution par des tierces personnes des manipulations décrites.

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Sommaire :

Les encres sympathiques : les Romains déjà...	4
L'écriture électrochimique	5
Une encre «ironique»	12
Une encre Blanc - Bleu ... belge	15
Lettres de feu pour message brûlant	18
De la lumière dans les ténèbres	21
Ecrire d'eau fraîche	25
Le rouge sans le noir	27
Un message sulfureux aux lettres de plomb	29

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Les encres sympathiques : les Romains¹ déjà...

Ovide : l'Art d'aimer, III, 627-630 :

*Tuta quoque est fallitque oculos e lacte recenti
littera : carbonis puluere tange, leges.
Fallet et umiduli quae fiet acumine lini,
et feret occultas pura tabella notas.*

Elle est sûre aussi et trompe les yeux, la lettre faite de lait frais : saupoudre-la de poussière de charbon et tu liras. Elle trompera aussi, celle qui sera écrite avec la pointe humide d'une tige de lin, et la tablette intacte portera des caractères cachés.

Pline, XXVI, 62 :

*Tithymallum nostri herbam lactariam uocant, alii lactucam caprinam,
narrantque lacte eius inscripto corpore, cum inaruerit, si cinis
inspergatur, apparere litteras, et ita quidam adulteras adloqui maluere
quam codicillis.*

Les auteurs romains appellent le tithymallos "herbe lactaire", d'autres "laitue caprine", et ils racontent que quand on a écrit sur un corps avec son lait, quand on le chauffe et si on y saupoudre de la cendre, les lettres apparaissent : c'est ainsi que certains préférèrent communiquer avec leur maîtresse de cette manière plutôt qu'avec des tablettes.

¹ Nous remercions le Professeur Michel DUBUISSON, du Département de langue et littérature latines de l'Université de Liège, qui nous a très aimablement indiqué ces passages et nous en a fourni la traduction.



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

L'écriture électrochimique

Mots-clefs

Electrolyse
Oxydation anodique
Réduction cathodique
Indicateur de pH
Complexe d'inclusion

Principe²

Par électrolyse d'une solution aqueuse de KI, on produit à l'anode du diiode I_2 , qui réagit avec un excès d'iodure pour former des ions triiodure I_3^- . Ceux-ci sont mis en évidence au moyen du complexe coloré qu'ils forment avec l'empois d'amidon (« indicateur d'iode »).

A la cathode, la formation de dihydrogène par réduction de H_2O conduit à une accumulation locale dans la solution d'ions OH^- , qui sont mis en évidence par la coloration rouge de la phénolphthaléine (indicateur de pH).

L'expérience, au lieu d'être conduite dans une cellule d'électrolyse classique, peut être réalisée sur une feuille de papier imbibée d'une solution aqueuse de KI et de l'un ou l'autre des indicateurs. Cette feuille est déposée sur une surface conductrice de l'électricité (par exemple une assiette d'aluminium), constituant l'une des électrodes. On « écrit » sur l'autre face de la feuille au moyen d'une fiche « banane » ou d'une pince « crocodile », constituant l'autre électrode. Selon l'indicateur choisi, on obtient un trait bleu ou un trait rouge.

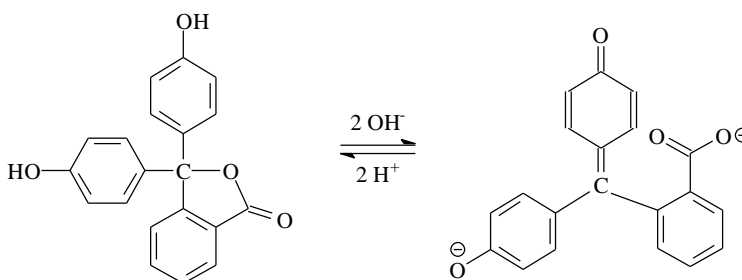
² J.M. DEBRY et deux étudiantes de l'Athénée Royal François Bovesse (Namur), Journée L.E.M - A.B.P.P.C., Université de Liège, 3 novembre 1989

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

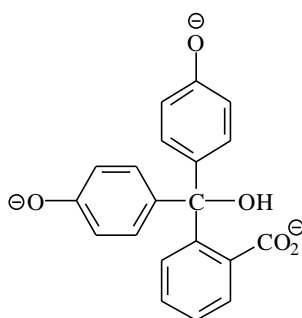
Compléments théoriques

L'indicateur de pH³

La phénolphaléine (incolore) est un diacide faible qui subit une importante modification de structure en se transformant en sa forme dianionique (rouge). L'apparition de la coloration rouge est due à la configuration particulière du système de liaisons π dans le dianion. Cette propriété en fait un indicateur coloré de pH, avec une zone de virage aux environs de pH 9,3.



En milieu très basique, un ion OH^- s'additionne au dianion, conduisant à un trianion où la conjugaison dans le système π est moins efficace, et qui est de ce fait incolore.



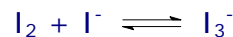
³ D. CACHAU-HERREILLAT, Des expériences de la famille acide-base, DeBoeck Université, Bruxelles, 2002, page 99.

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

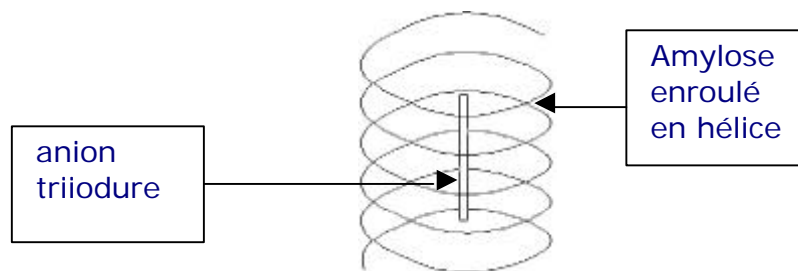
L'indicateur d'iode

L'empois d'amidon est une solution aqueuse d'amylose, un polymère linéaire du glucose contenant de 500 à 20.000 unités monomériques. La chaîne polymérique s'enroule aisément en hélice, ménageant un espace interne dans lequel un ion I_3^- (de forme linéaire) peut se loger.

Ce complexe d'inclusion (une molécule ou un ion emprisonné à l'intérieur d'une autre espèce chimique) est intensément coloré en bleu. L'anion triiodure I_3^- se forme par réaction entre le diiode I_2 et l'anion iodure I^- , selon

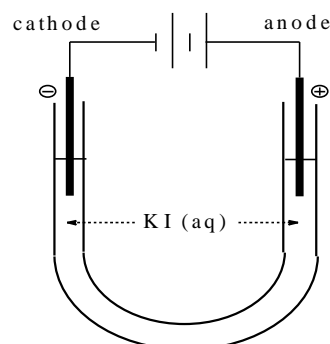


L'ensemble fonctionne donc comme un indicateur de présence de diiode.



L'expérience classique

Dispositif expérimental



Matériel

Un tube en U

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Deux électrodes inertes (carbone)

Un générateur de courant continu (ou une pile 9 V)

Deux câbles conducteurs électriques raccordables au générateur et aux électrodes
(pinces « crocodile »)

Statifs et pinces de fixation

Produits

Solution aqueuse de KI (0,5 mol/L)

Solution aqueuse d'empois d'amidon

Solution éthanolique de phénolphtaléine (0,1 % w/V)

Mode opératoire

Electrolyse de la solution de KI

Introduire la solution aqueuse de KI dans le tube en U, en prenant garde de ne pas le remplir complètement. Immerger les électrodes de 2 à 3 cm dans la solution de KI.

Raccorder les électrodes au générateur et fermer le circuit. Appliquer une tension d'environ 9 V durant quelques minutes.

Observer le compartiment cathodique et le compartiment anodique et noter vos observations. Ouvrir le circuit pour arrêter l'électrolyse.

Mise en évidence de la formation de OH⁻ dans le compartiment cathodique

Prélever un ou deux mL de liquide le long de la cathode.

Noter l'aspect de cette prise d'essai.

Ajouter une ou deux gouttes de phénolphtaléine.

Observation ?

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Contrôle

- 1) effectuer le même test avec un échantillon de la solution - stock de KI
- 2) effectuer le même test sur un échantillon de solution prélevé le long de l'anode.

Conclusions ?

Mise en évidence de la formation de I_3^- dans le compartiment anodique

Prélever un ou deux mL de liquide le long de l'anode.

Noter l'aspect de cette prise d'essai.

Ajouter un ou deux mL de la solution d'empois d'amidon.

Observation ?

Contrôle

- 1) effectuer le même test avec un échantillon de la solution - stock de KI
- 2) effectuer le même test sur un échantillon de solution prélevé le long de la cathode.

Conclusions ?

L'application à l'écriture

Matériel

Un générateur de courant continu (ou une pile 9 V)
Deux câbles conducteurs électriques raccordables au générateur
Pincés « crocodile » et fiches bananes
Deux assiettes en aluminium
Deux assiettes en matériau quelconque

Produits

Solution aqueuse de KI (0,5 mol/L)
Solution aqueuse d'empois d'amidon
Solution éthanolique de phénolphtaléine (0,1 % w/V)

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration
FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Ecrire en rouge

Dans une assiette, verser un peu de solution aqueuse de KI et ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine. Homogénéiser le mélange.

Déposer une feuille de papier filtre dans l'assiette pour l'imprégner de la solution. Egoutter quelques instants et déposer la feuille de papier filtre à plat sur le fond d'une assiette en aluminium.

Essai à blanc

Ecrivez à l'aide de la partie métallique d'une fiche « banane » sur le papier filtre déposé dans l'assiette d'aluminium.

Observation ?

Essai sous tension

Raccordez l'assiette d'aluminium au pôle positif du générateur au moyen d'une fiche « crocodile », et prenez en main, comme un crayon, une fiche « banane » raccordée au pôle négatif du générateur. Appliquez une tension d'environ 9 V et écrivez sur le papier filtre au moyen de cette fiche.

Observation ?

Conclusions ?

Ecrire en bleu

Dans une assiette, verser un peu de solution aqueuse de KI et ajouter quelques mL d'empois d'amidon. Homogénéiser le mélange.

Déposer une feuille de papier filtre dans l'assiette pour l'imprégner de la solution. Egoutter quelques instants et déposer la feuille de papier filtre à plat sur le fond d'une assiette en aluminium.

Essai à blanc

Ecrivez à l'aide de la partie métallique d'une fiche « banane » sur le papier filtre déposé dans l'assiette en aluminium.

Observation ?

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Essai sous tension

Raccordez l'assiette en aluminium au pôle négatif du générateur au moyen d'une fiche « crocodile », et prenez en main, comme un crayon, une fiche « banane » raccordée au pôle positif du générateur. Appliquez une tension d'environ 9 V et écrivez sur le papier filtre au moyen de cette fiche.

Observation ?

Conclusions ?

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Une encre « ironique⁴ »

Notions

Structure des molécules organiques
Fonction acide carboxylique
Fonction phénol
Formation de complexes

Qu'est-ce qu'une encre ?

On désigne par « encre » un mélange liquide coloré ou pigmenté, plus ou moins visqueux, utilisé pour laisser des marques colorées sur un support – par exemple de papier - lors de l'écriture manuelle ou de l'impression mécanique (imprimerie traditionnelle, imprimantes, ...)

La trace de l'invention des encres, intimement liées à l'existence et à l'évolution de l'écriture, se perd dans la nuit des temps. Parmi les premières encres dont on retrouve la trace figurent des suspensions de suies dans des solutions aqueuses diverses (gommes, gélatine,...). L'encre de Chine, dont l'usage s'est perpétué jusqu'à nos jours, est une encre de ce type.

Dans le monde occidental, à partir du 11^{ème} siècle, ces encres au noir de carbone furent progressivement supplantées par les encres de noix de galle, particulièrement celles à base de fer, qui prédominèrent jusqu'à la seconde moitié du 19^{ème} siècle, où la découverte des colorants à base d'aniline révolutionna la technologie des encres.

Les encres à la noix de galle

Schématiquement, une encre de noix de galle se compose d'une décoction de noix de galle, de sulfate de fer(II), de gomme arabique (assurant adhérence et viscosité) et d'eau. Il est très fréquent que de l'acide sulfurique fasse également partie du mélange. Le principe de la formation des pigments colorés de ces encres est la réaction en solution aqueuse entre l'acide gallique, provenant de l'hydrolyse des tannins de la noix de galle, et des ions Fe^{3+} , conduisant à la formation d'un composé où Fe(III) est lié et complexé par les groupements carboxylates et phénols des molécules d'acide tannique. Dans le mélange de départ, le fer est

⁴ Forgé sur l'anglais « iron »

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

présent à l'état de sel ferreux. Cette composition d'encre correspond à un fluide peu coloré. La coloration ne se développe qu'après l'écriture, lorsque l'oxygène de l'air oxyde Fe(II) en Fe(III). On peut pallier cet inconvénient par l'adjonction d'un colorant à l'encre lors de sa préparation, ce qui permet une écriture laissant une trace instantanément visible, sans attendre le processus d'oxydation.

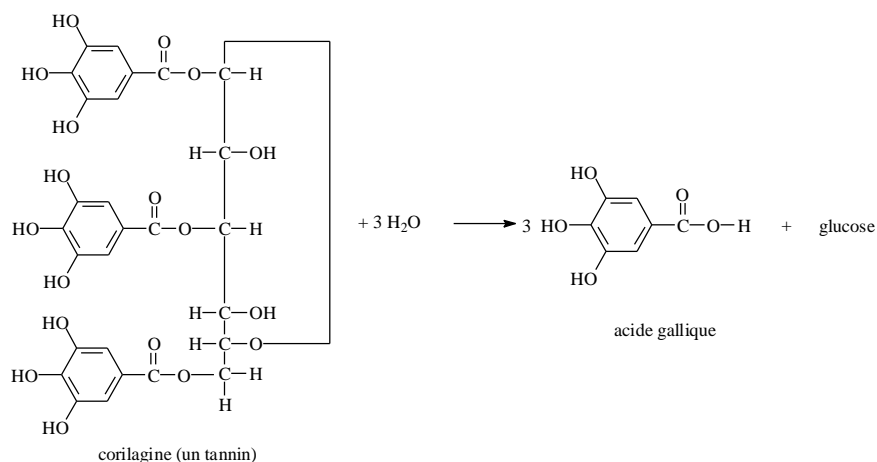
Noix de galle

Les noix de galle sont des excroissances se formant sur les feuilles de certains végétaux, par exemple le chêne *Quercus Infectoria*, à la suite de la piqûre d'un insecte qui y dépose ses œufs. Elles sont riches en acides tanniques provenant des tannins. L'hydrolyse des acides tanniques fournit de l'acide gallique qui forme des précipités fortement colorés (souvent bleus ou noirs) par réaction avec de nombreux cations de métaux de transition, par exemple avec le fer(III). Ces précipités sont des mélanges complexes et évolutifs. On y trouve entre autres un complexe du fer avec quatre molécules d'acide gallique, liées au Fe(III) soit par leur groupement carboxylate, soit par leur groupement phénol.

Acides tanniques et acide gallique

Les acides tanniques sont un mélange complexe contenant en proportion importante divers esters de l'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) et du glucose. L'hydrolyse de ces esters libère l'acide gallique proprement dit.

Exemple :



Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Structure du complexe acide gallique – fer(III)

Des études cristallographiques⁵ des colorants des encres au fer/acide gallique ont montré l'existence d'un squelette tridimensionnel associant Fe(III) et acide gallique en proportions 1/1. Le Fe(III) y est hexacoordiné par des oxygènes appartenant à divers groupements carboxyles et phénols.

Principe

Notre encre sympathique dissocie jusqu'au moment de la révélation les deux composants (acide gallique et Fe(III)) nécessaires à la formation du pigment gallo-ferrique (*vide infra*) de l'encre traditionnelle.

Produits et matériels

Pour écrire

Une solution d'acide gallique (8 g/L)
Un pinceau (type aquarelle) pour écrire avec cette solution
Papier modérément absorbant

Pour révéler

Solution aqueuse de chlorure ferrique (20 g/L)
Pulvérisateur pour la solution ci-dessus

Mode opératoire

Tracer le message sur le papier au moyen d'un pinceau trempé dans la solution d'acide gallique. Laisser sécher.
Révéler en pulvérisant la solution de chlorure ferrique sur le message. Le message apparaît en caractères d'un bleu quasi noir.

⁵ Wunderlich, C.-H., Weber, R., Bergerhoff, G, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, 598/599, 371-376

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Une encre Blanc - Bleu ... belge

Notions

Indicateur d'iode
Complexe d'inclusion

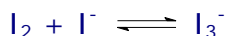
Principe

Une solution aqueuse contenant des ions I_3^- , obtenue en dissolvant du diiode dans une solution aqueuse de KI, révèle un tracé préalablement effectué sur une feuille de papier blanc au moyen d'un mélange d'amidon et d'eau (par exemple une suspension aqueuse de fécule de maïs) ou au moyen d'empois d'amidon.

Compléments théoriques

L'indicateur d'iode

L'amylose, un des composants de l'amidon est utilisé comme « indicateur d'iode ». Cette application exploite la coloration bleue que sa solution aqueuse (empois d'amidon) développe en présence de I_3^- . Cet anion triiodure se forme par réaction entre le diiode I_2 et l'anion iodure I^- .



L'amidon est une substance formée par les végétaux et qui leur sert de stockage énergétique. On peut le trouver dans divers tissus, sous forme de granules. Il est constitué d'un mélange de deux types de polymères du glucose, l'amylose et l'amylopectine, en proportions respectives de l'ordre de 20 à 30 % pour le premier et de 80 à 70 % pour le second.

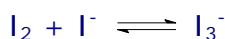
L'amylose est un polymère linéaire contenant de 500 à 20.000 unités monomériques de type glucose. La chaîne polymérique s'enroule aisément en hélice, ménageant un espace interne dans lequel un ion I_3^- (de forme linéaire) peut se loger.

Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

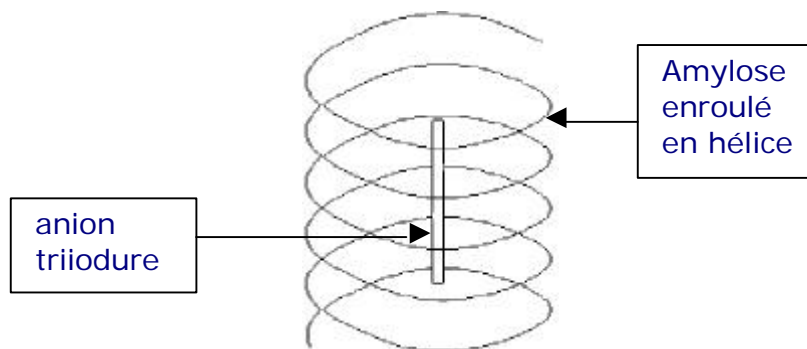
Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Ce complexe d'inclusion (une molécule ou un ion emprisonné à l'intérieur d'une autre espèce chimique) est intensément coloré en bleu. L'anion triiodure I_3^- se forme par réaction entre le diiode I_2 et l'anion iodure I^- , selon



L'ensemble fonctionne donc comme un indicateur de présence de diiode.



L'amylopectine quant à elle est aussi un polymère du glucose, rassemblant de un à deux millions de monomères. A la différence de l'amylose, ce polymère présente de nombreuses ramifications. De nombreuses régions de ce polymère s'organisent également en des structures secondaires de type hélicoïdal. L'amylopectine donne aussi une réaction de coloration (en brun ou rouge) en présence d'une solution de l'anion triiodure.

Un mélange amylose – amylopectine donne lieu à une coloration quasi noire.

Matériel et produits

Fécule de maïs
Teinture d'iode
Pinceau type aquarelle
Boite de Pétri ou cristallisoir en Pyrex
Plaque chauffante

Sécurité

Les vapeurs d'iode sont irritantes. Travailler sous hotte.
Eviter le contact de l'iode avec la peau et les yeux.

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Suallem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

L'expérience

Préparation du message invisible⁶

Délayer 2 g de fécule de maïs dans 100 mL d'eau froide.

Ecrire sur du papier blanc mat au moyen d'un petit pinceau et laisser sécher jusqu'à disparition des traces d'humidité.

Révélation du message

Sous hotte, déposer quelques gouttes de teinture d'iode au fond d'un récipient supportant la chaleur (exemple : une boîte de Pétri). Chauffer légèrement le fond du récipient sur une plaque chauffante, et exposer le message à révéler aux vapeurs d'iode qui se dégagent.

⁶ www.inrp.fr/lamap/activites/insights/poudre_mysterieuse/sequences/sequence13.htm (12 décembre 2002)



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Lettres de feu⁷ pour message brûlant

Notions

Combustion
Oxydoréduction
Cinétique chimique (énergie d'activation)

Principe

On appelle « combustion » la réaction d'une substance avec l'oxygène. Elle conduit à des oxydes des éléments constitutifs. La « combustion vive », qui nous intéresse plus particulièrement ici, s'accompagne d'émission de lumière et de dégagement de chaleur qui constituent le « feu ».

Le déclenchement et l'entretien d'une combustion vive nécessitent la conjugaison de trois facteurs (le « triangle du feu ») :

- un combustible (le matériau qui va être oxydé dans le processus)
- un comburant (source d'oxygène qui va jouer le rôle d'oxydant)
- une source de chaleur apportant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction.

Les combustions étant généralement exothermiques, elles produisent souvent elles-mêmes, une fois déclenchées, l'énergie nécessaire à leur auto-entretien.

Le papier est un combustible solide, essentiellement constitué de cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n. Lors de sa combustion, elle réagit avec le dioxygène de l'air (le comburant) pour former au bilan, idéalement, du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O. En pratique, la qualité et la vitesse de cette combustion sont limitées par la diffusion de l'oxygène atmosphérique vers le site de la réaction. Elle est dès lors souvent incomplète et produit des suies qui nous apparaissent sous forme de fumées. Celles-ci sont un mélange de substances formées par pyrolyse, incomplètement brûlées et riches en carbone. Cette combustion s'accompagne aussi d'une flamme jaune qui provient de la combustion des gaz de pyrolyse.

Pour faciliter et améliorer la combustion des combustibles solides il faut se libérer des problèmes liés à la disponibilité de l'oxygène. Une façon de procéder est de

⁷ Voir la fiche n°14 du travail présenté le 5 mai 2000 par des rhétoriciens du Collège Sainte-Marie à Rèves :
http://users.win.be/W025143/sciences/fichesciences/fichesciences_fiches.html

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

réaliser un mélange intime du combustible et du comburant dès avant la réaction⁸.
C'est ce qui est mis à profit dans la démonstration qui vous est présentée.

Dans l'étape d'écriture, on trace des caractères au moyen d'une « encre invisible »
constituée d'une solution saturée de nitrate de sodium. Cette solution imprègne le
papier à l'endroit du tracé. Par séchage, le nitrate de sodium solide se dépose au
sein même des fibres de cellulose, réalisant un mélange intime combustible –
comburant.

Dès 300 °C le nitrate de sodium NaNO_3 se décompose selon l'équation-bilan



A température plus élevée (500 °C), le bilan de la décomposition thermique du
nitrate de sodium devient



Ces réactions produisent l'oxygène nécessaire à la combustion au sein même des
fibres de cellulose. Les réactions sont initiées au moyen d'un point chaud (tige de
verre ou de métal chauffée dans une flamme), qui provoque la libération d'oxygène
et l'inflammation du mélange cellulose/nitrate. La réaction se poursuit rapidement
là où du nitrate est disponible, alors qu'elle est lente pour les zones non traitées du
papier, où l'oxygène ne parvient que par diffusion.

Matériel et produits

Solution aqueuse saturée de nitrate de sodium (NaNO_3)

Bec Bunsen

Tige de verre ou tige métallique

pinceau pour aquarelle moyen

papier non glacé absorbant facilement l'eau

Pince pour tenir le papier

⁸ Le même principe – mélange intime d'un combustible et d'un comburant – est mis à profit dans les têtes des
allumettes (mélange de Sb_2S_3 et de KClO_3 dans le cas des allumettes de sûreté)



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Sécurité

Travailler à l'écart de tout produit inflammable.
Porter des vêtements difficilement inflammables (par exemple tablier de coton).
Extincteur à proximité.
Seau à demi rempli d'eau pour y plonger éventuellement les papiers enflammés.

Mode opératoire

Ecriture

Au moyen du pinceau trempé dans la solution de nitrate, tracer le message (en lettres reliées les unes aux autres) en imbibant le papier de solution.
Laisser sécher le papier porteur du message (on peut s'aider d'une source de chaleur modérée (sèche-cheveux, radiateur de chauffage central, étuve...)).

Révélation

Chauffer une extrémité de la tige de verre (ou de métal) dans la flamme du bec Bunsen.
Toucher au moyen de cette tige un endroit du papier imprégné de nitrate. La combustion démarre et suit le tracé des caractères invisibles.

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

De la lumière dans les ténèbres

Matériel et produits

Pour écrire

Soda tonique (pour notre démonstration nous utilisons Schweppes Tonic ®)
Suspension aqueuse de poudre à laver le linge avec azurant optique (poudre pour linge blanc - pour notre démonstration nous utilisons Dash ® - les poudres à laver pour linge de couleur ne contiennent généralement pas d'azurant optique)
Solution aqueuse saturée de riboflavine (vitamine B2)
Pinceaux de type aquarelle ou coton-tige
Papier ordinaire non fluorescent (vérifier au moyen de votre lampe UV)

Pour révéler

Lampe UV avec émission à 360 nm (lampe de Wood).

Expériences

Tremper le coton-tige ou le pinceau dans le soda tonique, la suspension de poudre à laver ou la solution de riboflavine. Tracer des caractères sur le papier. Laisser sécher. Examiner dans l'obscurité en éclairant au moyen d'une lampe de Wood.

Et la lumière fut...

On nomme « lumière » les radiations électromagnétiques visibles ou invisibles (par l'œil humain) émises par les corps incandescents ou luminescents.

Pour qu'un corps émette de la lumière, il doit se trouver dans un état énergétique élevé (il est dans un état excité). En retombant dans un état énergétique moins élevé, il perd de l'énergie. Cette énergie peut être perdue sous diverses formes, notamment sous forme lumineuse.

Incandescence et luminescence

Le terme « incandescence » désigne l'émission de lumière par un corps en rapport direct avec la température à laquelle il se trouve. La couleur que nous percevons varie avec cette température : le corps émetteur commence à rougir un peu au-

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

delà de 500 °C, et paraît blanc aux alentours de 1300 °C. L'émission lumineuse correspond à une perte d'énergie cinétique (trouvant son origine dans le processus de chauffage) par les atomes ou les molécules.

Les émissions lumineuses se produisant sous l'effet de transitions électroniques au sein des atomes et/ou molécules ont reçu le nom de luminescence. On qualifie souvent la luminescence par un préfixe indiquant l'origine de l'énergie ayant porté le corps émetteur à l'état excité. On parle ainsi de photoluminescence (excitation par une lumière UV ou visible), triboluminescence (excitation par frottement), bioluminescence (émission de lumière par certains animaux), ... L'expérience d'encre invisible qui nous occupe relève de la photoluminescence.

Dans le cas de la photoluminescence, on peut observer que la lumière émise est de longueur d'onde plus longue que la lumière excitatrice. La différence énergétique entre la lumière absorbée et la lumière émise se dissipe sous forme d'énergie thermique. Ainsi, des substances irradiées au moyen de lumière ultraviolette, invisible à l'œil, émettent de la lumière visible. Il s'agit de « fluorescence » ou de « phosphorescence » selon la durée du phénomène lumineux. Dans le premier cas (fluorescence), l'émission cesse abruptement dès que la source d'excitation est supprimée. La phosphorescence, quant à elle, persiste pendant une certaine durée (parfois considérable) après l'extinction de la source d'excitation.

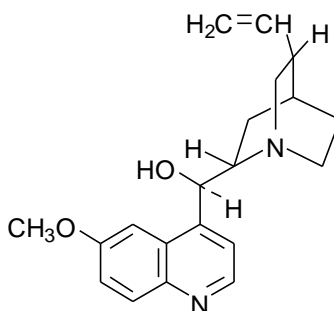
La « fluorescence » fait partie de notre environnement quotidien. Par exemple :

- à l'intérieur des tubes « fluorescents », improprement appelés « néons », une décharge électrique dans des vapeurs de mercure produit des radiations ultraviolettes, qui excitent la fluorescence d'un revêtement de poudre luminophore, par exemple un halophosphate de calcium $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$, déposé sur les parois du tube.
- sous l'effet de l'éclairage ultraviolet, une chemise blanche paraît lumineuse dans l'obscurité du dancing. Elle est imprégnée d'une substance fluorescente, appelée « azurant optique » que les fabricants de poudre à laver incorporent à certains de leurs produits afin qu'ils lavent « plus blanc que blanc ».
- toujours au dancing, votre soda tonique paraît lui aussi lumineux sous l'éclairage UV. Le phénomène est dû à la fluorescence de la quinine qu'elle contient, et qui est aussi responsable de son amertume.
- les commerçants vérifient l'authenticité des billets que vous leur remettez en les examinant sous une lampe de Wood (qui émet des radiations ultraviolettes) pour visualiser la présence de signes fluorescents sur les billets.

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

La quinine

La quinine, à laquelle on doit l'amertume des sodas toniques, est un composé organique de structure relativement complexe



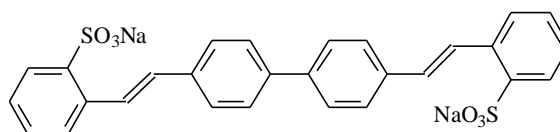
Elle appartient à une famille de composés appelés alcaloïdes. Les alcaloïdes sont des substances azotées, à caractère basique (le vocable alcaloïde a été forgé pour faire allusion au comportement basique : *comme les alcalis*). Les alcaloïdes sont le plus souvent originaires du règne végétal.

Beaucoup sont physiologiquement actifs chez l'homme : atropine, cocaïne, morphine sont trois alcaloïdes, parmi des centaines d'autres, dont les noms vous sont très probablement familiers.

Les azurants optiques

Il s'agit de molécules pouvant être fixées par les fibres textiles, fluorescentes, absorbant les UV et émettant dans le visible, ce qui, en s'additionnant à la lumière visible simplement réfléchiée, augmente leur luminosité quand elles sont exposées à une lumière contenant une composante ultraviolette (comme la lumière solaire). Ce sont généralement des molécules polyaromatiques, parfois porteurs de groupements sulfonates qui accroissent leur solubilité dans l'eau.

Une molécule de ce type, parmi d'autres, est le dérivé du distyrylbiphényle représenté ci-dessous :



Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

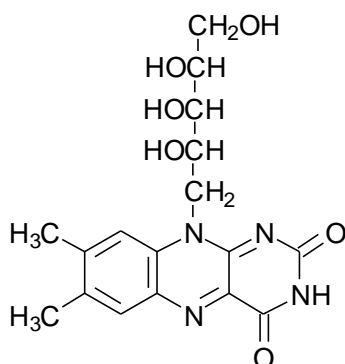
FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Suallem, ISELL, Hemes et ULg

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

On rencontre principalement les azurants optiques dans les détergents, mais ils entrent également dans la composition de nombreux papiers (principalement les papiers ultra-blancs), des textiles, et des matières plastiques.

La riboflavine

La Riboflavine ou vitamine B2 se trouve dans la plupart des aliments végétaux ou animaux. Les levures en sont des sources particulièrement riches. Elle a pour structure :



Sous irradiation UV, elle montre une fluorescence verte. Découverte en 1932, elle joue un rôle extrêmement important dans diverses réactions biochimiques, par exemple de transferts d'électrons après transformation en flavine mononucléotide, FMN, et flavine-adénine dinucléotide, FAD.

Sécurité

Ne pas exposer directement les yeux aux radiations de la source de lumière ultraviolette.

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Ecrire d'eau fraîche

Le filigrane⁹ est un motif (image, texte ou trame) qui réside dans l'épaisseur du papier. Il est constitué d'amincies (filigrane clair) ou d'épaississements de la matière (filigrane opaque) ou encore d'une combinaison des deux (filigrane ombré). Ces modulations d'épaisseur sont obtenues en pressant une matrice en relief ou en creux contre la surface de la pâte à papier dans l'étape de fabrication où elle se présente sous forme d'une feuille de pâte humide. Ces différences d'épaisseur affectent la transmission de la lumière par le papier : les filigranes se révèlent par transparence en examinant le papier à contre-jour.

Les filigranes sont utilisés, entre autres, comme signes de sécurité dans les billets de banque. Par exemple, les billets européens, examinés par transparence, laissent apparaître en filigrane ombré le même motif que l'impression côté fenêtre, ainsi que la valeur nominale en filigrane clair.

Il est possible d'obtenir un effet apparenté à un filigrane en imprimant des marques par pression dans une feuille de papier humidifiée, puis en la laissant sécher¹⁰. Ceci en altérant la disposition des fibres de cellulose qui constituent le papier, en modifie la capacité à retenir l'eau. Cette altération, qui se révèle quand le papier est mouillé, devient invisible lorsqu'il sèche.

La lecture du message pressé sur le papier mouillé peut se faire en lumière réfléchie ou parfois par transparence.

Matériel

- Feuilles de papier, de préférence non glacé (du papier recyclé pour imprimantes à jet d'encre donne d'excellents résultats)
- Crayon à mine tendre (HB) à pointe large, émoussée et arrondie
- Bac contenant de l'eau claire, de dimensions suffisantes pour y mouiller une feuille du papier utilisé
- Surface plane et dure (plaque de verre, de céramique, de métal...)

⁹ en anglais, très imagé : « watermark »

¹⁰ Martin GARDNER, *Codes, Cifers and Secret Writing*, Dovers Publications, 1984 pp 75-76



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Procédure

- Imprégner d'eau une feuille de papier et l'égoutter, sans sécher.
- Placer la feuille mouillée en sandwich entre deux feuilles sèches.
- Poser l'empilement des trois feuilles sur une surface plane et dure.
- Ecrire sur la feuille sèche supérieure au moyen du crayon, en exerçant une assez forte pression.
- Récupérer la feuille mouillée et la feuille inférieure (aussi humide suite au traitement ci-dessus). Le message s'y distingue clairement par une transparence augmentée des parties soumises à la pression.
- Laisser sécher – l'écriture disparaît (les parties non imprimées sèchent plus rapidement que les traces de pression).
- Tremper une feuille ainsi « filigranée » dans l'eau – l'écriture redevient visible.
- (Il est possible de recommencer de nombreux cycles séchage/humidification sans perte d'information).

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

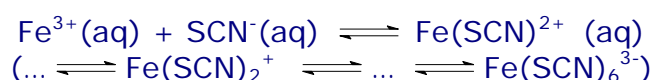
Le rouge sans le noir

Notions

SCN⁻ comme réactif des ions ferriques
Formation d'ion complexe

Principe

En milieu aqueux acide, les ions ferriques donnent avec les thiocyanates une coloration rouge intense due à la formation d'une série de complexes¹¹ assez peu stables.



En présence de faibles concentrations en thiocyanate, c'est la formation du complexe 1/1, rouge intense, qui prédomine.

La réaction, utilisée à la mise en évidence des ions ferriques, est depuis longtemps déjà un des classiques des démonstrations didactiques de chimie^{12, 13}. Son utilisation dans le domaine des encres sympathiques a été mentionnée maintes fois¹⁴.

Matériel et produits

Pour écrire

Solution aqueuse de thiocyanate de potassium (10 g/L)
Pinceau de type « aquarelle »
Papier moyennement absorbant

¹¹ Frank, H.S., Ostwald, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1321

¹² Ramette, R. W., *J. Chem. Educ.*, **1963**, 40, 71

¹³ Cob, C. L., Love, G.A., *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 90

¹⁴ Voir la fiche n°13 du travail présenté le 5 mai 2000 par des rhétoriciens du Collège Sainte-Marie à Rèves :
http://users.win.be/W025143/sciences/fichesciences/fichesciences_fiches.html



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Pour révéler

Solution aqueuse de FeCl_3 (10 g/L) dont le pH est ajusté à une valeur inférieure à 2
(par quelques gouttes de solution aqueuse de HCl 1 M)¹⁵
Pulvérisateur pour la solution ci-dessus.

Mode opératoire

Ecriture

Tracer le message sur le papier au moyen du pinceau imbibé de la solution de thiocyanate. Laisser sécher.

Révélation

Pulvériser la solution acide de chlorure ferrique sur le message caché. Il apparaît en lettres d'un rouge sang.

Sécurité

Les thiocyanates et leur acide conjugué sont toxiques. La solution d'HCl est corrosive.

¹⁵ un pH nettement acide est indispensable pour éviter la précipitation d'hydroxyde ferrique

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

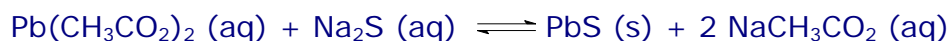
Un message sulfureux aux lettres de plomb

Notions

Solubilité des sels
Réaction de précipitation
Réaction de métathèse ou d'échange ionique

Principe

Dans l'équation



les ions positifs et négatifs changent formellement de partenaire. C'est l'équation de mise en œuvre¹⁶ d'une réaction dite d'échange ionique ou encore de métathèse. Ici, la force motrice de cette réaction réside dans la formation d'un composé insoluble, le sulfure de plomb. Les anions acétate et les cations sodium, qui restent en solution sans être affectés par cette réaction sont des ions spectateurs.

L'intérêt de cette réaction dans le contexte des encres sympathiques est que les réactants (solution d'acétate de plomb et solution de sulfure de sodium) sont incolores, de même que la solution d'acétate de sodium, tandis que le précipité de sulfure de plomb est noir.

Matériel et produits

Pour écrire

Solution aqueuse d'acétate de plomb (10 g/L)
Pinceau de type « aquarelle »
Papier moyennement absorbant

Pour révéler

Solution aqueuse saturée de sulfure de sodium
Pulvérisateur pour cette solution.

¹⁶ Nous préférons cette dénomination à « équation moléculaire », inappropriée lorsque des ions sont mis en jeu.



Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques)

Université de Liège, Département de chimie

Activités préparées par un groupe d'étudiants de licence en chimie :
Benoît ANDRE, Thibaut DENOEL, Joëlle EDMONDS-ALT,
Noura EL ASRI et Solange GARRAIS, sous la supervision de
André CORNELIS(*) et André GERSTMANS

Mode opératoire

Ecriture

Tracer le message sur le papier au moyen du pinceau imbibé de la solution d'acétate de plomb. Laisser sécher.

Révélation

Pulvériser la solution de sulfure de sodium sur le message caché. Il apparaît en lettres noires.

Sécurité

Pour éviter les odeurs désagréables, la solution aqueuse de sulfure de sodium sera pulvérisée sous hotte. Les supports imprégnés de cette solution seront également maintenus sous hotte. Les sels de plomb sont toxiques.

Faites des Sciences... au Sart Tilman !

<http://www.ulg.ac.be/sciences>

31 mars – 6 avril 2003 dans le cadre du Printemps des Sciences
une collaboration

FUSAGx, FUL, HE Charlemagne, HE Schuman,
HEPL Vésale, HEPL Troclet, HEPL Sualem, ISELL, Hemes et ULg