HAL
open science

Les encres invisibles : la révélation

Jonathan Piard, Pierre-Adrien Payard, Aymeric Siard, Simon Delacroix, Nicolas Duchemin, Jean-Pierre Placial

To cite this version:

Jonathan Piard, Pierre-Adrien Payard, Aymeric Siard, Simon Delacroix, Nicolas Duchemin, et al.. Les encres invisibles : la révélation. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2015, 109 (970), pp.37-66. hal-04066901

HAL Id: hal-04066901

https://hal.science/hal-04066901

Submitted on 12 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les encres invisibles : la révélation

par **Jonathan PIARD**, **Pierre-Adrien PAYARD**, **Aymeric SIARD**, **Simon DELACROIX**, **Nicolas DUCHEMIN** et **Jean-Pierre PLACIAL**
Département de Chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr
ppayard@ens-cachan.fr
aymeric.siard@ens-cachan.fr
simon.delacroix@ens-cachan.fr
nicolas.duchemin@ens-cachan.fr
jean-pierre.placial@ens-cachan.fr

Cet article se propose de donner une vision complète et approfondie sur les encres invisibles aussi appelées encres sympathiques. Un message écrit avec ce type d'encre sur un support papier est invisible au premier abord et reste donc secret aux yeux de tous. Pour qu'il puisse être lu, un traitement particulier (chauffage, irradiation lumineuse, réaction chimique…) doit être mis en œuvre afin que les substances constitutives de ces encres réagissent et laissent apparaître le message : c'est la révélation. Après un bref historique sur l'utilisation de ces encres, les différents moyens de déposer et révéler ces encres sont détaillés dans une première partie. Puis, plusieurs expériences faciles à mettre en œuvre sont proposées suivant le mode de révélation (thermique, photophysique, photochimique ou chimique). Une attention particulière est portée à l'explication physico-chimique des phénomènes mis en jeu afin que ces expériences puissent être réinvesties en classe tant dans l'enseignement secondaire (réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation…) que dans l'enseignement supérieur (luminescence, photochromisme, réactions de Maillard…).

1. LES ENCRES SYMPATHIQUES OU INVISIBLES

1.1. Définition

On désigne par encre invisible, une substance utilisée pour écrire et possédant la propriété d'apparaître lorsqu'on lui fait subir un traitement particulier. Sans un révélateur, l'encre n'est pas visible d'où son nom « invisible ». Ces encres peuvent également être qualifiées d'encres sympathiques. L'épithète sympathique vient du grec *sumpagos* [sum = avec et pathos = sentiment d'affection] et désigne donc à l'origine une conformité de sentiment. Ainsi on dit que deux cordes d'un instrument vibrent par *sympathie* lorsque l'excitation de l'une provoque la vibration de l'autre : une encre est dite sympathique, car c'est sa sympathie avec un *stimulus* extérieur qui la rend lisible. Elle est encre par sympathie [1].

En anglais, on parle de *secret ink* (littéralement encre secrète) notamment parce que ce type d'encre a été utilisé dans l'espionnage et comme procédé de stéganographie. Cette dernière constitue l'ensemble des techniques permettant de transmettre une information en la dissimulant au sein d'une autre information sans rapport avec la première et le plus souvent anodine [1].

1.2. Historique

Les encres invisibles sont connues depuis plusieurs milliers d'années. Le premier à mentionner l'usage des encres sympathiques est Philon de Byzance au IIIe siècle avant Jésus-Christ qui évoque une encre à base de noix de Galle révélée par l'application de sulfate de cuivre ou de fer(1). Ensuite Pline l'ancien (23-79 après Jésus-Christ) dans *Naturalis historia* y mentionne une recette à base de « lait » d'euphorbe (famille de plantes toxiques qui produisent un suc blanc) révélé par chauffage et saupoudrage de cendre(2). À peu près à la même époque, Ovide dans *L'Art d'aimer* propose deux recettes s'appuyant également sur la révélation d'un produit gluant par la cendre(3) [3]. En 1532, François Rabelais détaille au chapitre XV de *Pantagruel* plusieurs procédés d'encres invisibles avec leur révélateur [4]. L'Histoire est ensuite jalonnée de faits relatant l'utilisation d'encres invisibles :

- Durant la Renaissance, le physicien et opticien Giovanni Battista della Porta (1535-1615), fabriqua par exemple une encre à base d'alun de fer et de vinaigre [5].
- Au XVIe siècle l'académicien Jean de Montereul (1614-1651) utilisa une encre invisible pour correspondre avec le prince de Conti alors fait prisonnier pour avoir pris part à la Fronde parlementaire en 1650.
- Durant la révolution américaine entre 1775 et 1783, les Anglais utilisaient des fluides corporels comme encre invisible [5].

Plus récemment, les encres invisibles ont été largement utilisées pendant les deux guerres mondiales et la guerre froide par les États-Unis contre ses ennemis nazis puis soviétiques [6]. Sur des documents rendus publics par la CIA en 2011 (cf. annexe),

(1) *Codicologica, 5 - les matériaux du livre manuscrit*, The Netherlands : Leinden, édition E. J. Brill, 1980.

(2) Le tithymale est appelé par les Latins « herbe au lait », ou « laitue de chèvre ». On dit que si l'on trace des caractères sur une partie du corps avec le lait de cette plante, et que secs on les saupoudre de cendres, les lettres paraissent ; et on ajoute que des amants ont préféré aux billets ce moyen de correspondance avec leurs maîtresses adultères [2].

(3) « Un moyen assuré de tromper les yeux, c'est, pour écrire, d'employer du lait frais ; il suffit, pour lire les caractères, de les saupoudrer de charbon pulvérisé ; il sera trompeur aussi, le caractère qui sera tracé à l'aide du suc qui sort d'une fine tige de lin : la tablette, qui semblera intacte, portera des caractères invisibles » Ovide, *L'Art d'aimer*, traduction française d'Henri Bornecque.

une recette d'encre à base d'aspirine était utilisée durant la Première Guerre mondiale. Chaque camp possédait néanmoins sa stratégie :

- Du côté américain, des recherches intensives étaient menées afin de trouver un « révélateur universel » capable de faire apparaître toutes les encres invisibles. Lors de la Première Guerre mondiale, un test au diiode a été découvert capable de détecter non pas l'encre en elle-même, mais le relief provoqué par la plume sur le papier. Pour éviter ces traces laissées par la plume, le message fut par la suite écrit par les ennemis sur une feuille séparée puis pressée sur le document à transmettre [7]. Plus de plumes donc plus de traces.
- Du côté allemand et russe, les recherches étaient de trouver une encre invisible « parfaite » qui ne serait révélée que par un unique réactif si possible difficile à se procurer et de surcroît relativement simple à fabriquer (pour que les espions n'aient pas besoin d'être docteur en chimie pour l'utiliser).

L'utilisation des encres invisibles dans l'espionnage s'est achevée avec l'arrivée des microfilms. Toutefois, on peut considérer de nos jours que les encres utilisées pour marquer les billets de banque, des documents officiels (permis de conduire, carte d'identité, passeport…) et vérifier leur authenticité sont des encres invisibles. Le révélateur est alors la lumière UV (ultraviolet).

1.3. Les différents types d'encres

Il est possible de classer les encres sympathiques selon le processus de révélation :

- Thermique lorsque la révélation se fait par exposition du papier à une source de chaleur. On utilisera en pratique (cf. paragraphe 2) soit un bec Bunsen, un pistolet chauffant (décapeur thermique), un bec électrique ou la flamme d'une bougie. Il est à noter que la simple utilisation d'un sèche-cheveux n'est pas suffisante pour révéler ce type d'encre.
- Chimique lorsque la révélation se fait par exposition du papier à une solution ou un gaz. Une réaction chimique (oxydoréduction, acide-base…) entre la solution et l'encre permet de faire apparaître cette dernière. On utilisera en pratique (cf. paragraphe 3) soit un bain de la solution révélatrice dans laquelle on plongera le papier soit un coton imbibé de cette solution que l'on tapotera sur le papier. On pourra également utiliser un vaporisateur contenant la solution révélatrice.
- Photophysique lorsque la révélation se fait par exposition du papier à la lumière UV voire IR sans réaction chimique entre l'encre et la source lumineuse. On utilisera en pratique (cf. paragraphe 4) une lampe UV utilisée pour la chromatographie ou toute autre source UV vendue dans le commerce (lumière noire).
- Photochimique lorsque la révélation se fait par exposition du papier à la lumière UV voire IR avec réaction chimique entre l'encre et la source lumineuse. On utilisera en

pratique de même que précédemment (cf. paragraphe 5) une lampe UV utilisée pour la chromatographie ou toute autre source UV vendue dans le commerce (lumière noire).

1.4. Mode de dépôt des encres

Pour déposer les encres sur un support papier, plusieurs méthodes et outils sont envisageables selon le type de message souhaité :

- Pour une écriture très fine, on choisira un cure-dent ou une pipette Pasteur même s'il est à noter que le dépôt s'avère assez délicat par ce moyen.
- Pour une écriture fine, on choisira d'utiliser un stylo-plume. L'idéal est de pouvoir disposer d'un stylo-plume à cartouches rechargeables. Si cela n'est pas le cas, un type de stylo-plume à cartouches jetables peut être avantageusement utilisé. Sinon une plume taillée ou un porte-plume « à l'ancienne » peut être très pratique.
- Pour une écriture plus épaisse, un pinceau ou un coton-tige est approprié.
- Pour réaliser un dépôt de grande taille et/ou un logo, il est préférable de réaliser un masque à l'aide d'un transparent pour rétroprojection ou du papier calque et un cutter. Tout type de support rigide peut convenir pourvu que celui-ci soit imperméable et facile à découper. Le dépôt de l'encre à proprement parler peut alors être réalisé soit à l'aide d'un pinceau soit d'un vaporisateur. Dans ce dernier cas, la quantité d'encre envoyée sur le support est assez importante. L'encre a alors tendance à faire gondoler le papier et à baver sur le papier.

Figure 1 - A stylo-plume B pinceau et C masque utilisé pour déposer les encres sur un support papier.

Dans tous les cas, il est fortement conseillé de se munir de matériel neuf (stylo, pinceau, vaporisateur) ou alors à défaut de les laver plusieurs fois à l'éthanol. En particulier dans le cas des stylos, les cartouches (jetables ou non) devront être lavées plusieurs fois pour enlever toute trace d'encre « classique ». S'il s'avère impossible d'enlever ces traces, la seule plume du stylo peut être utilisée en la trempant dans l'encre souhaitée

sans utiliser de cartouche.

Concernant le choix du support papier, on privilégiera un papier rigide (de type bristol par exemple) lorsque le dépôt est important. Pour des dépôts plus faibles, tous les types de papier peuvent convenir. Pour les encres fluorescentes, on privilégiera un papier non brillant de type papier-filtre pour éviter la présence d'azurants optiques (cf. sous-paragraphe ci-dessous).

1.5. Composition du papier [6, 8]

La matière première dans la fabrication des feuilles de papier fin et souple est la pâte à papier obtenue à partir de bois tendres (sapin, épicéa, mélèze, pin) dont les fibres sont plus flexibles. Dans le bois, en plus des fibres de cellulose sont également présentes des fibres d'hémicellulose ainsi que de la lignine. C'est cette dernière qui confère au bois sa solidité en servant de liant aux fibres cellulosiques. La préparation de la pâte a pour but d'éliminer la lignine pour permettre d'extraire un maximum de fibres cellulosiques, mais confère également au papier une couleur jaunâtre propre à ces fibres. Deux types de pâte sont alors obtenus selon le mode d'extraction des fibres cellulosiques :

– la pâte mécanique lorsque les fibres sont extraites par cisaillement du bois ;
– la pâte chimique lorsque des produits chimiques sont ajoutés pour dissoudre la lignine et les fibres sont ensuite extraites chimiquement.

Le papier résulte ensuite d'un mélange de ces deux types de pâte. La pâte mécanique confère un caractère opaque au papier alors que la pâte chimique apporte quant à elle une résistance mécanique. Dans les deux cas, les pâtes résultantes sont colorées, il est nécessaire de leur faire subir un traitement de blanchiment :

- Dans le cas de la pâte mécanique la couleur est due à la présence de dérivés de lignine ou quinone possédant des fonctions carbonyles (E° RR'C = O/RR'H-C-OH ≈ – 0,2 V/ESH) et des systèmes largement délocalisés. L'hydrosulfite de sodium ou dithionite de sodium $\left(Na_2S_2O_4\right)$ est utilisé comme agent réducteur (E° $S_2O_4^{2-}/HSO_3^-$ = – 0,66 V/ESH) et des peroxydes sont souvent utilisés comme pourvoyeur de dioxygène singulet pour ce type de pâte.
- Dans le cas de la pâte chimique, la couleur est due à la présence de lignine résiduelle. On la fait alors réagir avec différents oxydants : du dichlore gazeux Cl_2 (E° Cl_2/Cl^- = 1,36 V/ESH et susceptible de réaliser des réactions d'addition électrophile sur les doubles liaisons), l'hypochlorite de sodium NaClO (E° ClO^-/Cl_2 = 1,58 V/ESH susceptible de générer du dichlore), le dioxyde de chlore ClO_2 (E° ClO_2/ClO_2^- = 0,95 V/ESH), le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (E° H_2O_2/H_2O = 1,78 V/ESH), l'ozone O_3 (E° O_3/O_2 = 2,07 V/ESH susceptible de générer du dioxygène singulet) ou directement avec du dioxygène singulet qui est très réactif.

En bout de chaîne, le papier est constitué à 70 % de fibres cellulosiques végétales

et à 30 % d'adjuvants ajoutés lors de la fabrication. La cellulose est un polymère linéaire dont le motif de répétition est le dimère appelé cellobiose issu de la jonction entre deux molécules de D-Glucose (cf. figure 2). On observe la présence au sein de ce polymère de fonctions alcool. Le degré (n) de polymérisation peut varier de 15 et 15 000 selon l'origine de la cellulose.

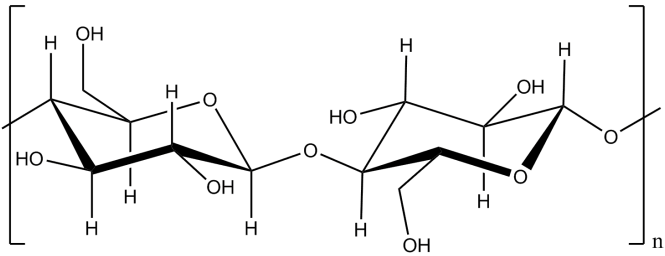

Figure 2 - Formule chimique générique de la cellulose.

Les adjuvants ajoutés sont l'eau, le dioxygène issu de l'étape de blanchiment, du carbonate de calcium et du kaolin (argile principalement constituée de silicate d'aluminium, Al_2SiO_5) utilisé pour rendre le papier plus opaque, lisse et encore plus blanc. À cela s'ajoute, un liant ou « colle » permettant de maintenir les fibres entres-elles. Ces liants sont soit l'amidon soit le latex (polymère naturel ou synthétique). Finalement, on ajoute également des azurants optiques pour rendre la feuille plus brillante et blanche. En effet, ces composés sont généralement des molécules organiques aromatiques possédant la propriété d'absorber dans l'UV et d'émettre de la fluorescence dans le bleu, là où absorbe un peu la cellulose. En l'absence d'azurant optique, le papier possède une couleur légèrement jaunâtre. Les composés utilisés le plus en industrie comme azurant appartiennent à la famille des stilbènes.

2. LA RÉVÉLATION THERMIQUE

2.1. Révélation thermique irréversible

2.1.1. Matériel et produits

2.1.1.1. Produits

Citron ou jus de citron ♦ Oignon ♦ Lait ♦ Vinaigre blanc.

2.1.1.2. Matériel

Feuilles de papier ♦ Stylo-plume ou pinceau ou pipette pasteur ou vaporisateur pour le dépôt ♦ Masque réalisé à l'aide d'un transparent si nécessaire ♦ Un mortier ♦ Un presse-agrumes pour extraire le jus de citron si nécessaire ♦ Bec Bunsen ou

décapeur thermique ou bec électrique ou briquet ou bougie et allumettes ♦ Quatre béchers de 50 mL.

2.1.2. Mode opératoire

La première étape consiste à faire en sorte que les substances à déposer soient sous forme liquide ou en solution pour que le dépôt soit facilité. Dans le cas du citron, on pourra soit presser un citron avec un presse-agrumes soit utiliser un jus de citron disponible dans le commerce. Dans le cas de l'oignon, on privilégiera l'utilisation d'un mortier à celui d'un presse-agrumes afin de récupérer un jus d'oignon très concentré.

Dans un deuxième temps, déposer le jus de citron, le jus d'oignon, le lait ou encore le vinaigre sur un support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu.

Pour révéler cette encre, passer le papier à la flamme d'un bec Bunsen, d'un briquet ou d'une bougie ou au-dessus d'un bec électrique voire par chauffage à l'aide d'un décapeur thermique. Le message apparaît alors, car les caractères écrits avec les différents liquides prennent une couleur marron noir (cf. figure 3).

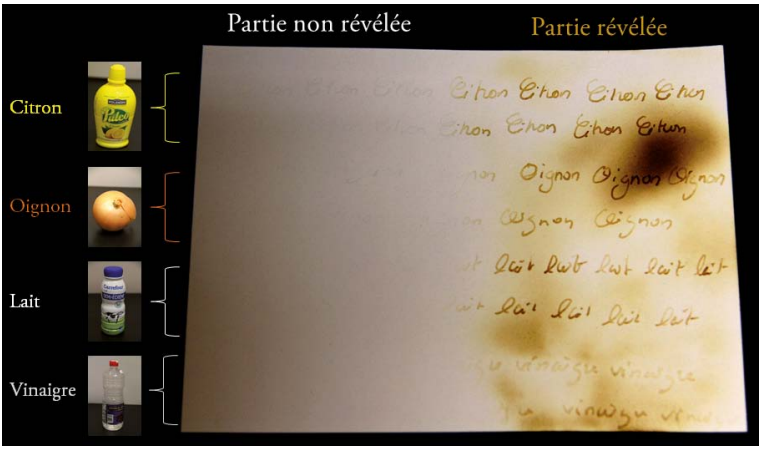

Figure 3 - Révélation thermique d'un message écrit de haut en bas avec du jus de citron, du jus d'oignon, du lait et du vinaigre blanc d'alcool.

2.1.3. Explications

Tout composé organique a tendance à se décomposer à partir d'une certaine température. On parle alors de température de dégradation. Dans le cas d'une révélation thermique, les substances constitutives des encres invisibles se dégradent plus facilement à la chaleur que le papier. Leur température de dégradation est donc inférieure à celle

de la cellulose, principal constituant du papier (cf. sous-paragraphe 1.5.) dont la température de dégradation est supérieure à 150 °C. Ainsi vers une température de 200 °C, le papier commence généralement à brunir et il s'enflamme pour une température comprise entre 200 °C et 270 °C selon le type de papier. La valeur de 233 °C (451 °F) rendue célèbre par l'ouvrage de Ray Bradbury *Fahrenheit 451* est comprise dans cette gamme de température, mais ne constitue pas une valeur universelle [9].

Le jus de citron contient de l'acide citrique ainsi que de la vitamine C dont les températures de dégradation sont effectivement légèrement inférieures à celle de la cellulose puisque respectivement de 175 °C et d'environ 190-195 °C. Par conséquent, ces substances vont se dégrader avant que le papier ne brunisse trop. Le chauffage de l'acide citrique entame une suite de réactions de déshydratation et décarboxylation selon le schéma de la figure 4 avec formation d'acide itaconique et/ou 3-méthylfuran-2,5 dione.

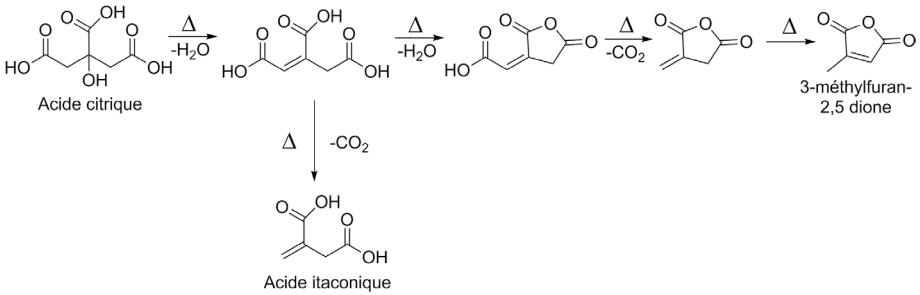

Figure 4 - Dégradation de l'acide citrique par chauffage [10].

Par ailleurs, en milieu acide et sous l'action de la température, la vitamine C (acide L ascorbique) se dégrade selon le schéma de la figure 5 avec formation d'acide furoïque et/ou réductones (dicétones).

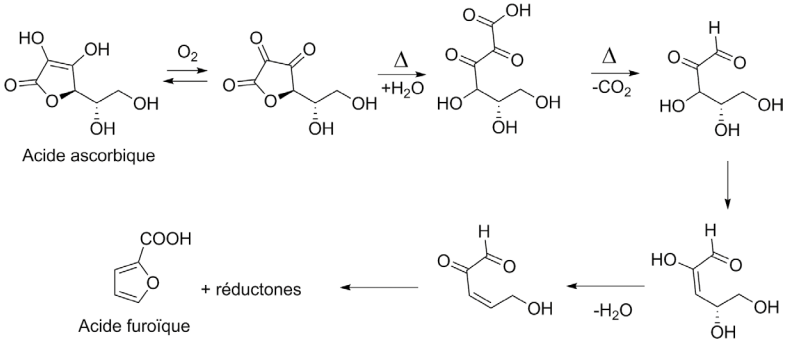

Figure 5 - Dégradation de la vitamine C [11].

Les composés de dégradation vont alors réagir soit avec les acides aminés présents dans le jus de citron par une réaction de Maillard pour former des méladoïdines de couleur brune soit avec la cellulose pour former des esters. Pour montrer que la formation de brunissement ne pouvait pas être exclusivement due à une réaction avec le papier, du jus de citron a été chauffé sur une plaque chauffante. Après quinze minutes de chauffage à 200 °C, le jus prend une couleur brune (cf. figure 6).

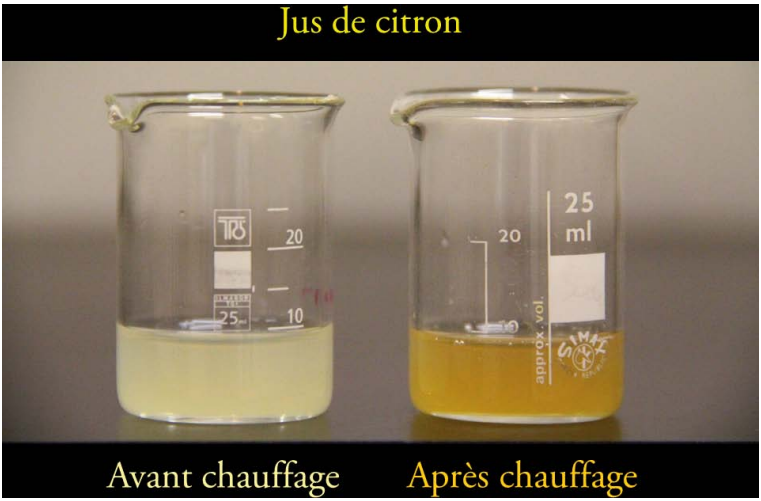

Figure 6 - Jus de citron avant et après chauffage sur une plaque chauffante.

Le jus d'oignon contient lui aussi de la vitamine C et des protides (acides aminés) qui vont se dégrader par chauffage et conduire aux mêmes composés que dans le cas du jus de citron. À ces réactions vient s'ajouter une réaction de caramélisation, car l'oignon contient des sucres. En effet au-dessus de 110 °C le fructose contenu dans l'oignon va se déshydrater, s'isomériser puis se polymériser pour former des composés bruns. Les autres types de sucres présents dans le jus d'oignon vont également conduire à la formation d'espèces colorées à des températures plus élevées (160 °C pour le maltose, 180 °C pour le saccharose…).

Dans le cas du lait, celui-ci contient à la fois du lactose (sucre) et des acides aminés (caséine, albumine). Par chauffage, on réalise alors une réaction de Maillard ce qui conduit à la formation d'espèces brunes : des méladoïdines et des glycosylamines qui sont des bases de Schiff (cf. figure 7, page ci-après).

Finalement dans le cas du vinaigre, celui-ci est principalement constitué d'eau et d'acide acétique. Aucune dégradation par chauffage de l'acide acétique ne peut être envisagée. La couleur marron observée est alors attribuée à une réaction d'estérifica-

tion entre la cellulose et l'acide acétique puisqu'on se situe en milieu acide. On forme alors par chauffage des acétates de cellulose de couleur légèrement brune à la chaleur (dégradation possible).

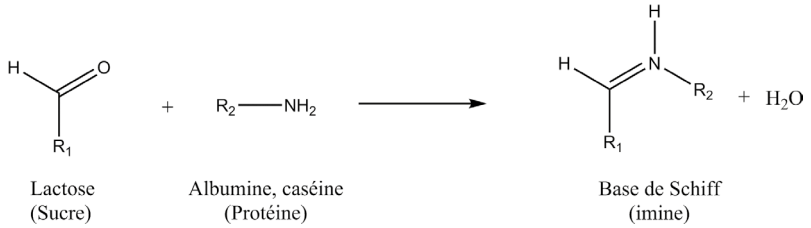

Figure 7 - Réaction de Maillard entre le lactose et un acide aminé pour former une glycosylamine (base de Schiff).

Remarque : Pour que les réactions de dégradation puissent avoir lieu, il est nécessaire que la température soit supérieure à 160 °C. La température fournie par une flamme de briquet, un bec Bunsen, une bougie, un décapeur thermique ou un bec électrique est supérieure à cette valeur. En revanche, un sèche-cheveux ne fournit quant à lui qu'une chaleur maximale de 80 °C. Cette dernière température apparaît donc trop faible comme nous avons pu le constater expérimentalement.

2.1.4. Autres révélateurs thermiques irréversibles

De nombreuses autres encres de ce type existent et quelques-unes sont répertoriées dans le tableau 1 avec les composés majoritairement dégradés, le type de réaction de dégradation et la couleur obtenue après chauffage pour chacun d'eux.

Encres	Composés majoritairement dégradés	Type de réaction de dégradation	Couleur
Solution sucrée	Glucose ou saccharose (sucre de table)	Caramélisation	Marron
Miel	Sucres	Caramélisation	Marron
Jus d'agrumes	Vitamine C et acides aminés	Réaction de Maillard	Marron
Vin	Éthanol et polyphénol	Estérification	Brun-Marron
Savon	Acide carboxylique	Estérification et oxydation	Marron
Soda	Acide citrique	Dégradation et estérification	Brun-Marron

Tableau 1 - Exemples d'encres révélées par chauffage. Les composés majoritairement dégradés, le type de réaction de dégradation mise en jeu et la couleur observée sont donnés pour chacune d'elles.

2.2. Révélation thermique réversible

2.2.1. *Matériel et produits*

2.2.1.1. Produits

Chlorure de cobalt hexahydraté ♦ Eau distillée.

2.2.1.2. Matériel

Feuilles de papier ♦ Stylo-plume ou pinceau ou pipette pasteur ou vaporisateur pour le dépôt ♦ Masque réalisé à l'aide d'un transparent si nécessaire ♦ Bec Bunsen ou décapeur thermique ou bec électrique ou briquet ou bougie et allumettes ♦ Un bécher de 50 mL.

2.2.2. *Mode opératoire*

Préparer une solution de concentration 0,12 $mol \cdot L^{-1}$ en chlorure de cobalt dans l'eau en plaçant 310 mg de chlorure de cobalt hexahydraté dans 20 mL d'eau distillée. Déposer la solution sur le support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, passer le papier à la flamme d'un bec Bunsen, d'un briquet ou d'une bougie ou au-dessus d'un bec électrique voire par chauffage à l'aide d'un décapeur thermique. Le message apparaît alors, car les caractères écrits prennent une couleur bleue. Si l'on souhaite refaire disparaître le message, il faut réhydrater le papier (cf. figure 8). Il est à noter que cette encre n'est pas totalement invisible dans la mesure où la solution de départ est légèrement rose.

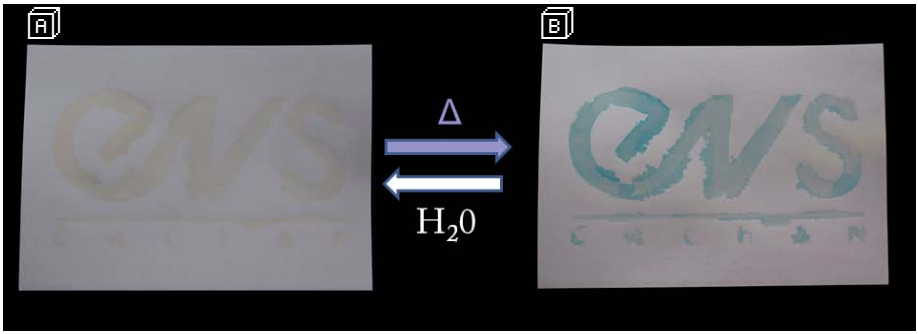

Figure 8 - Révélation thermique d'un message écrit avec une solution de chlorure de cobalt dans l'eau (C = 0,12 $mol \cdot L^{-1}$).

2.2.3. *Explications* [12]

Le chlorure de cobalt hexahydraté est de formule $Co(H_2O)_6Cl_2$ en phase solide. En solution dans l'eau ce complexe est sous la forme $Co(H_2O)_6^{2+}$ de géométrie octaé-

drique (haut spin) et de couleur rose pâle. Déposé sur le papier, on peut considérer que le complexe est de nouveau sous la forme $Co(H_2O)_6Cl_2$, car une grande partie de l'eau a été absorbée ou évaporée. Lorsque l'on chauffe, il y a une déshydratation de l'eau et formation du complexe $Co(H_2O)_2Cl_2$ de couleur bleue et de géométrie tétraédrique selon l'équation suivante :

$$Co(H_2O)_6Cl_2 = Co(H_2O)_2Cl_2 + 4H_2O$$

Dans les deux cas, la transition électronique responsable de la couleur est de type d-d (transfert d'électrons entre deux orbitales d du métal de transition). En géométrie octaédrique ce type de transition est interdit de spin et de symétrie ce qui explique sa faible intensité (ε = 1-5 $mol \cdot L^{-1}$). En revanche en géométrie tétraédrique, ces transitions ne sont plus interdites de symétrie ce qui entraîne une couleur plus vive (ε = 50-500 $mol \cdot L^{-1}$). De plus, la couleur peut être expliquée par une modification de l'éclatement du champ cristallin. Celui-ci est plus faible dans le cas de la géométrie tétraédrique (3 200 cm^{-1} contre 9 300 cm^{-1}) d'où la couleur bleue de plus grande longueur d'onde que pour le rose.

2.2.4. Autres révélateurs thermiques réversibles

D'autres encres de ce type pourraient exister en utilisant des composés thermochromes dont une forme est incolore à température ambiante et l'autre forme obtenue par chauffage est colorée. Le retour à la température ambiante permet de refaire disparaître le message. Des composés appartenant à la famille des anils [13] peuvent être utilisés pour réaliser des encres de ce type.

3. LA RÉVÉLATION CHIMIQUE

3.1. Matériel

Matériel nécessaire pour chacune des expériences suivantes : Stylo-plume ou pinceau ou pipette Pasteur ou coton-tige ou vaporisateur pour le dépôt ♦ Masque réalisé à l'aide d'un transparent si nécessaire ♦ Cristallisoir ou coton ♦ Deux béchers de 50 mL ♦ Deux béchers de 250 mL dans le cas de la révélation par une réaction d'oxydoréduction.

3.2. Produits

3.2.1. Révélation par une réaction acido-basique

Phénolphtaléine à 10 % dans l'éthanol ♦ Soude (NaOH) à 2 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Acide acétique glacial ♦ Eau distillée.

3.2.2. Révélation par une réaction de précipitation

Solution de sulfate de fer(III) $\left(Fe_2\left(SO_4\right)_3\right)$ à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Ferrocyanure de potassium ou hexacyanoferrate(II) $\left(K_2Fe\left(CN\right)_6\right)$ à 0,02 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Eau distillée.

3.2.3. Révélation par une réaction de complexation

Solution de sulfate de fer(III) $\left(Fe_2\left(SO_4\right)_3\right)$ à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Thiocyanate de potassium (KSCN) à 2 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Eau distillée.

3.2.4. Révélation par une réaction d'oxydoréduction

Luminol (CAS n° 521-31-3) ♦ Ferricyanure de potassium ou hexacyanoferrate(III) $\left(K_3Fe\left(CN\right)_6\right)$ à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ ♦ Solution de peroxyde d'hydrogène $\left(H_2O_2\right)$ à deux volumes (0,17 $mol \cdot L^{-1}$).

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Révélation par une réaction acido-basique

Préparer une solution de soude (NaOH) de concentration 2 $mol \cdot L^{-1}$ soit à partir de soude plus concentrée ou en utilisant une solution commerciale. Préparer une solution de phénolphtaléine à 10 % en masse dans l'éthanol. Déposer la solution de phénolphtaléine sur le support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, tapoter avec un coton imbibé de soude à 2 $mol \cdot L^{-1}$. Le message apparaît alors de couleur violette (cf. figure 9, page ci-après). Si l'on souhaite refaire disparaître le message, tapoter le message avec un coton contenant de l'acide acétique glacial[4].

3.3.2. Révélation par une réaction de précipitation

Préparer une solution de sulfate de fer(III) de concentration 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ (1,2 g dans 30 mL d'eau). Préparer une solution de ferrocyanure de potassium de concentration 0,02 $mol \cdot L^{-1}$ (0,2 g dans 30 mL d'eau). Déposer la solution de ferrocyanure de potassium sur le support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, placer le papier dans un bain de solution de sulfate de fer(III) ou tapoter avec un coton imbibé ou un vaporisateur rempli de solution de sulfate de fer(III). Le message apparaît alors de couleur bleue (cf. figure 9, page ci-après).

(4) Éviter l'utilisation d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) qui attaquerait le papier.

3.3.3. Révélation par une réaction de complexation

Préparer une solution de sulfate de fer(III) de concentration 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ (1,2 g dans 30 mL d'eau). Préparer une solution de thiocyanate de potassium de concentration 2 $mol \cdot L^{-1}$ (5,8 g dans 30 mL d'eau). Déposer la solution de thiocyanate de potassium sur le support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, tapoter avec un coton imbibé sulfate de fer(III). Le message apparaît alors de couleur rouge (cf. figure 9). Cette révélation s'avère toutefois délicate, car le complexe formé est très soluble dans l'eau.

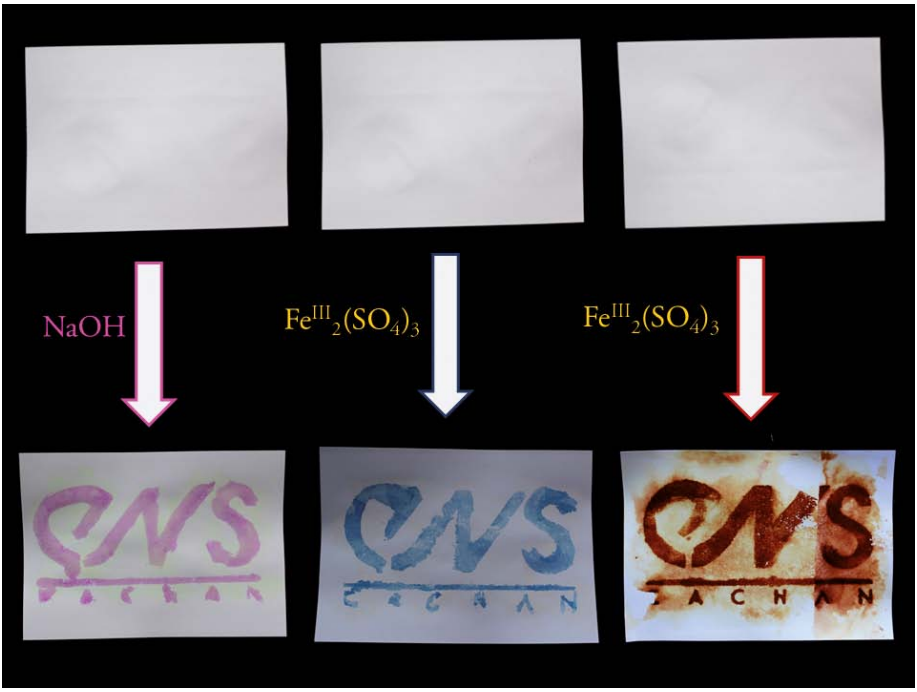

Figure 9 - Révélation chimique d'un message écrit de gauche à droite avec de la phénolphtaléine (réaction acido-basique), du ferrocyanure de potassium (réaction de précipitation) et du thiocyanate de potassium (réaction de complexation).

3.3.4. Révélation par une réaction d'oxydoréduction [14]

Préparer une solution de luminol en dissolvant 0,3 g de luminol dans 10 mL de solution de soude à 10 % et 90 mL d'eau dans un bécher de 150 mL. Préparer une solution S constituée de 20 mL de ferricyanure de potassium à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$, 20 mL de solution de peroxyde d'hydrogène 0,2 volume et 160 mL d'eau. Déposer la solution

de luminol sur le support papier et écrire le message souhaité au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.). Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, se placer dans une pièce sombre et asperger le papier de la solution S avec un vaporisateur rempli de cette dernière solution. Le message apparaît d'une couleur bleue luminescente (cf. figure 10).

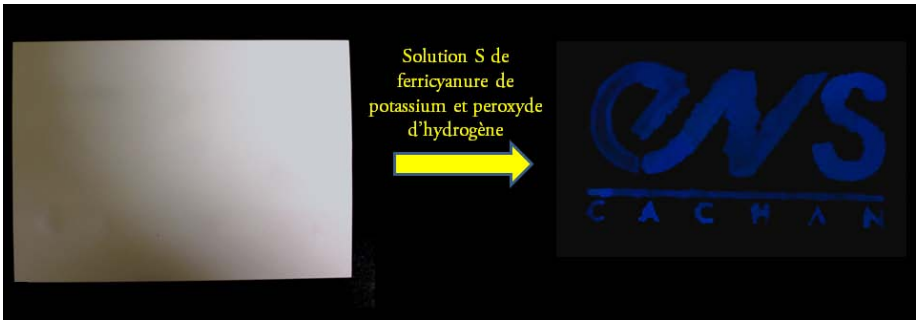

Figure 10 - Révélation par une réaction de chimiluminescence (vaporisation d'une solution de ferricyanure de potassium et peroxyde d'hydrogène) d'un message écrit avec du luminol.

3.4. Explications

L'encre constituée avec de la phénolphtaléine est révélée avec de la soude. La phénolphtaléine est un indicateur de pH dont le couple acide-base possède un pK_A de 9,2. La forme acide est incolore et la forme basique est violette. La solution de phénolphtaléine dans l'éthanol est incolore. Lorsque l'on tapote un coton contenant de la soude à 2 $mol \cdot L^{-1}$ sur le papier, la phénolphtaléine devient violette selon la réaction acido-basique (cf. figure 11) suivante :

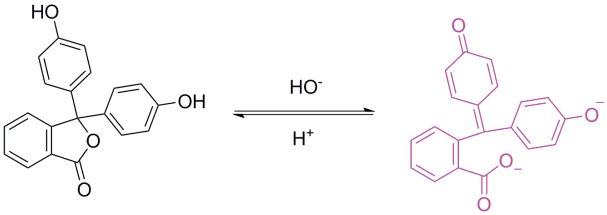

Figure 11 - Réaction acido-basique de la phénolphtaléine.

L'encre constituée avec du ferrocyanure de potassium incolore est révélée avec du sulfate de fer(III). L'encre prend alors une couleur bleue caractéristique d'un précipité de bleu de Prusse de formule $Fe^{III}{}_4\left[Fe^{II}(CN)_6\right]_3$ selon la réaction de précipitation suivante :

$$4Fe^{III}{}_2(SO_4)_3 + 3K_2Fe^{II}(CN)_6 = Fe^{III}{}_4\left[Fe^{II}(CN)_6\right]_3 + 6K^+ + 12\,SO_4{}^{2-}\,K = 10^{40,5}$$

La couleur bleue de ce précipité est due à un échange d'électron entre le Fer(II) et le Fer(III). On parle de transition métal-métal ou bande d'interconversion.

L'encre constituée avec du thiocyanate de potassium incolore est révélée avec du sulfate de fer(III). L'encre prend alors une couleur rouge caractéristique d'un complexe $Fe(SCN)^{2+}$ de couleur rouge sang selon la réaction de complexation suivante :

$$Fe^{III}{}_2(SO_4)_3 + 2KSCN = 2Fe^{III}(SCN)^{2+} + 2K^+ + 3\,SO_4^{2-}\,K = 10^{2,3}$$

L'encre constituée avec du luminol incolore est révélée avec du ferricyannure de potassium. L'encre luminesce dans le noir selon une réaction de chimiluminescence. Il s'agit en réalité d'une révélation par le luminol de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée catalysée par le fer(III) :

$$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$$

Le dioxygène formé réagit avec le luminol pour conduire à une espèce A qui est formée dans son état excité. Celui-ci va alors se désexciter en émettant de la lumière (cf. figure 12).

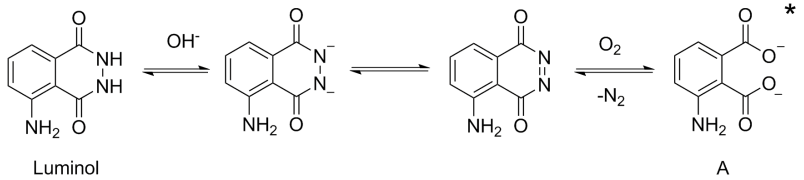

Figure 12 - Réaction de chimiluminescence du luminol.

3.5. Autres révélateurs chimiques

Un grand nombre d'autres révélateurs chimiques existent :

- Dans le cas d'une révélation par une réaction acide-base, tout indicateur coloré dont l'une des formes est incolore ou peu colorée peut être utilisé comme encre. On citera ainsi la thymolphtaléine ou encore le jus d'artichaut. On pourra également utiliser ces indicateurs non plus comme encre, mais comme révélateur. On déposera alors une solution basique (soude 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ ou Destop® ou bicarbonate de soude) ou acide (vinaigre, acide acétique, soda incolore) pour écrire le message et un indicateur coloré est utilisé comme révélateur. Tous les indicateurs colorés présents dans un laboratoire de chimie peuvent convenir. On peut ajouter à ceux-ci des indicateurs naturels comme le chou, le jus de raisin ou encore le jus de betterave [15].
- Dans le cas d'une révélation par une réaction de précipitation, d'autres précipités obtenus avec des solutions de Fer(III), Fer(II) ou Ag(I)(5) sont envisageables et sont répertoriés dans le tableau 2 (cf. page ci-contre).

(5) Il est à noter que le nitrate d'argent (I) est une solution relativement coûteuse.

Encres	Révélateur	Précipité et couleur du précipité formé
Sel de Mohr $((NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2)\cdot 6H_2O$	Ferrocyanure de potassium $(K_4Fe^{II}(CN)_6)$	$Fe^{II}{}_2[Fe^{II}(CN)_6]$ blanc qui s'oxyde en bleu de Prusse $Fe^{III}{}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ bleu
Sel de Mohr $((NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2)\cdot 6H_2O$	Ferricyanure de potassium $(K_3Fe^{III}(CN)_6)$	$Fe^{II}{}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ bleu qui devient du bleu de Prusse $Fe^{III}{}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ bleu par un échange électronique entre les deux ions métalliques
Sulfate de fer(III) $4Fe^{III}{}_2(SO_4)_3$	Ferricyanure de potassium $(K_3Fe^{III}(CN)_6)$	$Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ vert pâle
Sérum physiologique ou NaCl	Nitrate d'argent $AgNO_3$	AgCl blanc qui se réduit à la lumière en $\mathbf{Ag_2O}$ **noir**
Nitrate de plomb $Pb(NO_3)$	Iodure de potassium KI	PbI_2 jaune

Tableau 2 - Exemples d'encres révélées par une réaction de précipitation.

- Dans le cas d'une révélation par une réaction de complexation, toutes les réactions conduisant à un complexe coloré à partir de réactif non coloré peuvent convenir. Un autre exemple peut être donné en utilisant du sulfate de cuivre(II) faiblement bleu comme encre et l'ammoniac comme révélateur. On forme un complexe bleu céleste de formule $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (ou $Cu(NH_3)_4SO_4$ une fois sec sur le papier).
- Dans le cas d'une révélation par une réaction d'oxydoréduction, toutes les réactions conduisant à un produit coloré à partir de réactif non coloré peuvent convenir. On pourra citer notamment les révélateurs utilisés en chimie organique (acide phosphomolybdique, diiode, $KMnO_4$). On notera que ces derniers s'avèrent toutefois assez toxiques notamment l'acide phosphomolybdique et le $KMnO_4$. On utilisera comme encres des molécules organiques non colorées. Des solutions d'acides aminés comme la lysine, leucine par exemple peuvent également être utilisées comme encres et la ninhydrine (qui présente une certaine toxicité) comme révélateur pour donner un composé organique de couleur bleue-violette [16]. Concernant la réaction de chimiluminescence, une solution de sulfate de cuivre peut également être utilisée comme révélateur.

4. LA RÉVÉLATION PHOTOPHYSIQUE

4.1. Matériel et produits

4.1.1. Produits

Une boisson tonique contenant de la quinine (exemple Schweppes®) ♦ Sulfate de quinine monohydraté (CAS n° 6119-70-6) ♦ Lessive en poudre ou liquide contenant des azurants optiques (exemple Xtra®) ♦ Liquide ménager jaune contenant de la fluorescéine (exemple Mr. Propre®) ♦ Eau distillée ♦ Éthanol.

4.1.2. Matériel

Papier filtre ♦ Stylo-plume ou pinceau ou pipette Pasteur ou coton-tige ou vaporisateur pour le dépôt ♦ Masque réalisé à l'aide d'un transparent si nécessaire ♦ Quatre béchers de 50 mL ♦ Agitateur magnétique et barreau aimanté ♦ Lampe UV pour chromatographie.

4.2. Mode opératoire

Acheter en supermarché les produits commerciaux de son choix pour réaliser ces expériences en vérifiant bien sûr l'étiquette que la boisson tonique contient de la quinine, la lessive en poudre (ou liquide) contient des azurants optiques et le liquide ménager contient de la fluorescéine. Placer 25 mL du produit commercial de votre choix dans un bécher de 50 mL lorsque celui-ci est liquide. Dans le cas de la boisson tonique, celle-ci peut-être avantageusement remplacée[6] par une solution de sulfate de quinine à 10 g/L dans l'éthanol (250 mg dans 25 mL). Dans le cas de la lessive en poudre, préparer une solution à 25 g/L dans l'eau en plaçant 1 g de poudre dans 40 mL d'eau et en agitant pendant dix minutes.

Une fois les solutions préparées, déposer l'encre d'intérêt au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.) sur un papier filtre ou tout autre papier ne contenant pas d'azurant optique[7]. Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, passer le papier sous une lampe UV pour chromatographie. Le message apparaît alors, car les caractères écrits avec les différents liquides émettent de la lumière (cf. figure 13, page ci-contre).

(6) L'émission sous lumière UV sera alors plus intense car les boissons toniques ne contiennent de la quinine qu'à hauteur de quelques dizaines de mg par litre (cf. sous-paragraphe 4.3.).

(7) La présence d'azurant optique sur le papier peut masquer le message écrit lors de sa révélation. Les papiers légèrement jaunâtres sont généralement sans azurant optique comme par exemple le papier recyclé. En laboratoire de chimie, les papiers filtre ou Whatman peuvent être utilisés pour cette expérience.

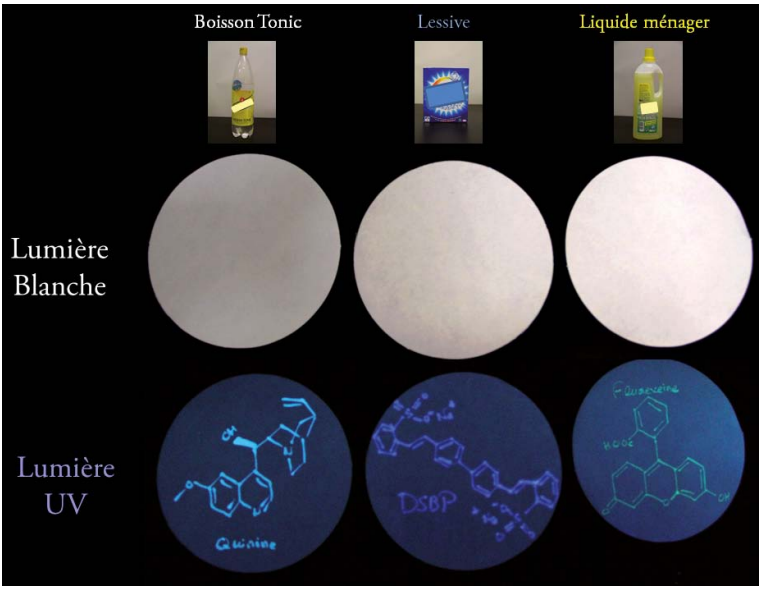

Figure 13 - Révélation sous lumière UV (365 nm) d'un message écrit de gauche à droite avec une boisson tonique, une lessive en poudre et un liquide ménager.

4.3. Explications

L'interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l'absorption de photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 14) [17-19].

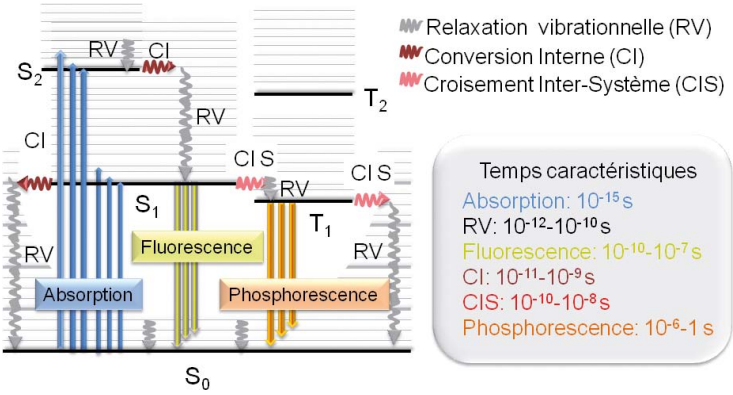

Figure 14 - Diagramme de Perrin-Jablonski [17-19].

La fluorescence est un processus d'émission de lumière spontanée intervenant lors du retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule à partir d'un état excité singulet, généralement $S_1 \left(S_1 \rightarrow S_0\right)$. Elle est caractérisée par l'émission très rapide d'un photon $\left(10^{-10} - 10^{-7}\ \text{s}\right)$, car le processus s'effectue entre deux états de même multiplicité de spin $\left(\Delta S = 0\right)$. L'émission de fluorescence est en compétition avec des processus non radiatifs également très rapides (cf. figure 14, page précédente) de conversion inter-système (CIS) et conversion interne (CI). La fluorescence est à distinguer de la phosphorescence pour laquelle l'émission de lumière spontanée résulte du retour à l'état fondamental à partir d'un état excité triplet $\left(T_1 \rightarrow S_0\right)$. Dans ce cas, l'émission est plus lente $\left(10^{-6} - 1\ \text{s}\right)$ en comparaison de la fluorescence, car la multiplicité de spin n'est pas conservée lors de la transition qui est donc partiellement interdite. Il est à noter que la longueur d'onde d'émission après excitation est plus grande que la longueur d'onde d'absorption. Cette différence entre les maxima des spectres d'absorption et d'émission est qualifiée de déplacement de Stokes et s'explique, car le retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule s'effectue depuis l'état excité de plus basse énergie (règle de Kasha [17-19]). L'absorption d'un photon est donc généralement suivie par un processus de relaxation vibrationnelle très rapide (cf. figure 14).

On trouve dans certains produits commerciaux des molécules fluorescentes utilisées à plusieurs effets :

- Dans les boissons toniques, on utilise la quinine (ou (1R)-(6-méthoxyquinolin-4-yl)((2S)-5-vinylquinuclidin-2-yl)-méthanol, cf. figure 15, page ci-contre) pour son goût amer. Elle possède également des propriétés pharmacologiques (antipyrétique, analgésique et antipaludique) [20]. Ces boissons peuvent contenir jusqu'à $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de quinine sans inconvénient pour la santé. Une concentration en quinine de $71{,}8\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a été déterminée dans le cas du Schweppes® [21]. En dose excessive, la quinine peut provoquer des problèmes de surdité et même la mort (dans de rares cas).
- Dans les lessives, on utilise des azurants optiques au premier rang desquels le DSBP (ou 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphényle de disodium) qui est une molécule de la famille des stilbènes (cf. figure 15, page ci-contre). Elle possède une fluorescence dans le bleu ce qui permet de rendre les vêtements plus brillants et blancs comme le papier (cf. sous-paragraphe 1.5.).
- Dans les produits de nettoyage, on utilise la fluorescéine (ou 3H-xanthène-3-one, cf. figure 15, page ci-contre) pour donner un aspect « fluo » attractif pour le client, mais aussi pour éviter toute ingestion par des enfants ou nourrissons en renforçant le caractère « chimique » aux yeux du grand public. Grâce à sa fluorescence très intense, la fluorescéine est utilisée dans plusieurs domaines allant de l'hydrogéologie (pour tracer les cours d'eau), la médecine (dans certains médicaments) ou encore en biologie (comme sonde fluorescente).

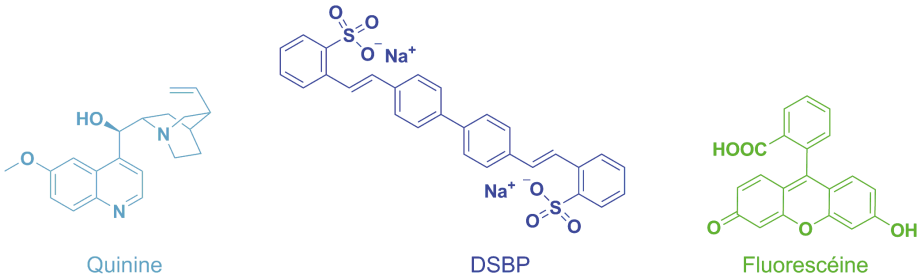

Figure 15 - Structure de la quinine, du DSBP et de la fluorescéine.

La plupart des composés fluorescents sont aromatiques comme c'est le cas pour la quinine, le DSAP et la fluorescéine. Une augmentation de la conjugaison entraîne un déplacement des spectres d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde (déplacement bathochrome). Toutefois, quelques composés aliphatiques saturés peuvent être fluorescents [17-19]. Le rendement quantique de fluorescence Φ_f est défini par :

$$\Phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

4.4. Étude approfondie

Si vous disposez du matériel nécessaire, des spectres d'absorption (250-600 nm) et d'émission (350-700 nm) des espèces d'intérêt présentes dans les produits ménagers peuvent être enregistrés à partir des solutions préparées dans le sous-paragraphe précédent. Les spectres d'émission sont donnés à la figure 16.

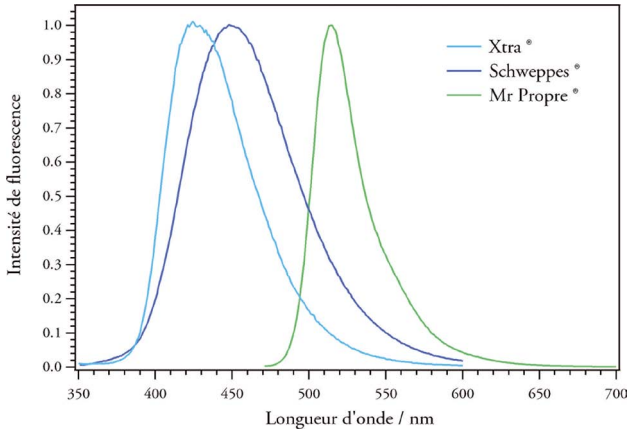

Figure 16 - Spectres d'émission normalisés de la quinine dans le Schweppes® (λ_{exc} = 340 nm), du DSBP dans la lessive Xtra® (λ_{exc} = 340 nm) et de la fluorescéine dans le Mr. Propre® (λ_{exc} = 450 nm).

Expérimentalement, la constante d'appareil et l'intensité incidente sont pratiquement impossibles à déterminer, car elles varient d'un jour à l'autre et dépendent du spectrofluorimètre utilisé. En conséquence, une mesure de rendement quantique de fluorescence absolu est très difficile. On préfère alors généralement déterminer le rendement quantique de fluorescence d'un composé (indicé x) par rapport à une référence (indicée 0) dont le rendement quantique est connu. Il s'agit alors d'un rendement quantique relatif. Les rendements quantiques des deux composés sont reliés par la relation suivante [22] :

$$\phi_f(x) = \phi_f(0)\,\frac{1-10^{-A_0}}{1-10^{-A_x}}\,\frac{S_x}{S_0}\left(\frac{n_x}{n_0}\right)^2 \qquad (1)$$

où $\phi_f(x)$ et $\phi_f(0)$ sont respectivement les rendements quantiques du composé x et de la référence, A_x et A_0 les absorbances du composé x et de la référence, S_x et S_0 les intégrales des bandes d'émission du composé x et de la référence, n_x et n_0 les indices de réfraction des solvants dans lesquels sont dissous le composé x et la référence. Les mesures concernant le composé x et la référence doivent être faites strictement dans les mêmes conditions expérimentales : longueur d'onde d'excitation, bande passante des monochromateurs, gain d'appareil…

La référence employée est choisie afin que les spectres d'absorption et d'émission se situent dans les mêmes domaines de longueur d'onde que ceux du composé d'intérêt.

Expérimentalement, on trouve un rendement quantique de 0,48 pour la quinine dans le Schweppes®, 0,49 pour le DSBP dans la lessive et 0,35 pour la fluorescéine dans le Mr. Propre®. Dans le cas du Schweppes® et de l'XTra® la référence choisie est le sulfate de quinine $\left(\phi_f = 0{,}546 \text{ dans } H_2SO_4 \text{ à } 0{,}5\ \text{mol}\cdot L^{-1}\right)$ et dans le cas du Mr. Propre®, la fluorescéine $\left(\phi_f = 0{,}95 \text{ dans NaOH à } 0{,}1\ \text{mol}\cdot L^{-1}\right)$. Dans tous les cas, les indices de réfraction n_x et n_0 sont pris égaux à 1,33, car le solvant est majoritairement l'eau. On retrouve donc une valeur proche de celle dans H_2SO_4 à 0,5 $\text{mol}\cdot L^{-1}$ pour la quinine du Schweppes, le faible écart pouvant s'expliquer par une différence de milieu entre la référence et le Schweppes®. Dans le cas du Mr. Propre® la différence est encore plus marquée notamment, car la fluorescence de la fluorescéine est très sensible au pH.

4.5. Autres révélateurs photophysiques

D'autres encres fluorescentes peuvent être fabriquées en laboratoire à partir de molécules fluorescentes (famille des rhodamines, coumarines ou xanthènes). À partir de produits commerciaux, on citera l'éosine qui possède une couleur orange-rouge (il est donc nécessaire de beaucoup la diluer pour la rendre invisible) et une fluorescence verte. Toutes les sécrétions corporelles humaines (larmes, urines, salive, lait maternel…) peuvent aussi servir d'encre invisible dans la mesure où elles contiennent des espèces fluorescentes.

Peu d'espèces phosphorescentes sont utilisées comme encres invisibles, car il s'agit généralement de complexes de Terres rares (europium, terbium, ytterbium…) très coûteux. On notera néanmoins que ce type d'encre est présent sur les billets de banque comme marquage de sécurité (faites le test en passant un billet sous la lumière UV).

5. LA RÉVÉLATION PHOTOCHIMIQUE

5.1. Matériel et produits

5.1.1. Produits

6-NO_2 BIPS (CAS n° 1498-88-0) ♦ Éthanol ♦ Acétone.

5.1.2. Matériel

Feuilles de papier ♦ Capillaire ou spatule ♦ Stylo-plume ou pinceau ou pipette Pasteur ou coton-tige ou vaporisateur pour le dépôt ♦ Masque réalisé à l'aide d'un transparent si nécessaire ♦ Un bécher de 50 mL ♦ Une lampe de bureau ♦ Une lampe UV pour chromatographie.

5.2. Mode opératoire

Prélever quelques milligrammes de 6-NO_2-BIPS à l'aide d'un capillaire ou d'une spatule et les dissoudre dans 25 mL d'un mélange éthanol : acétone (9 :1). Une fois les solutions préparées, déposer l'encre d'intérêt au moyen de l'outil de votre choix (cf. sous-paragraphe 1.4.) sur le papier. Laisser sécher plusieurs minutes jusqu'à ce que le dépôt ne soit plus visible à l'œil nu. Pour révéler cette encre, passer le papier sous une lampe UV pour chromatographie. Le message apparaît alors de couleur bleue. Si l'on souhaite faire disparaître le message, placer le papier sous une lampe de bureau (lumière blanche) pendant dix à quinze minutes (cf. figure 17).

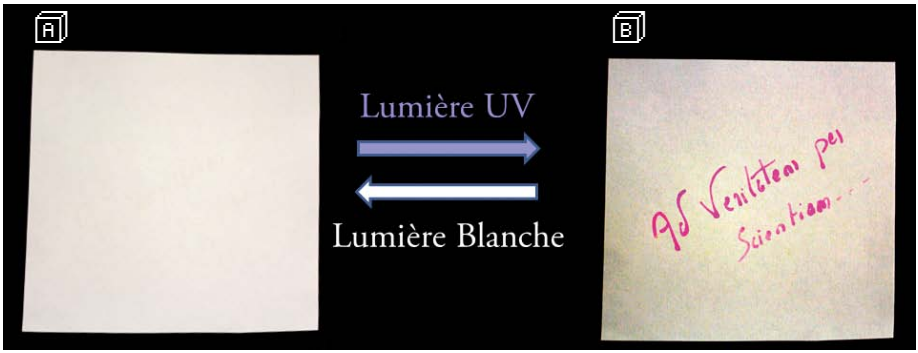

Figure 17 - Révélation sous lumière UV d'un message écrit avec du 6-NO_2 BIPS. A Avant révélation et après irradiation sous lumière blanche (lampe de bureau) et B après irradiation sous lumière UV (365 nm).

5.3. Explications

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter dans au moins un des sens de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR) [23]. De manière générale, pour qu'une réaction photoinduite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé (cf. figure 18) [24-25]. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B (A → B ou réaction « aller ») s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans le bleu ou l'UV) et celui de B vers A (B → A ou réaction « retour ») par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans la gamme du visible du spectre), distincte de λ_A, dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état B.

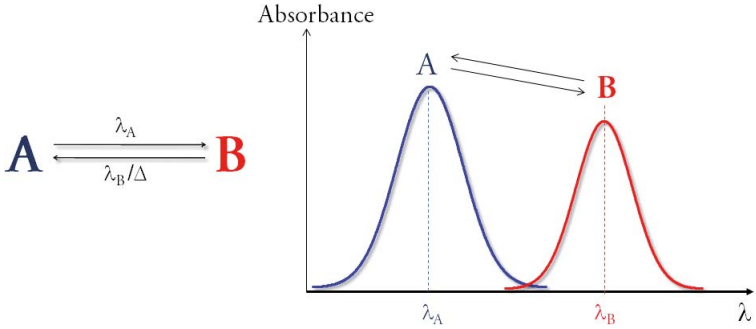

Figure 18 - Principe du photochromisme ; réactions et spectres d'absorption.

Dans certains cas, il apparaît qu'une transformation spontanée en l'absence de lumière peut également avoir lieu dans un sens, par exemple de B vers A, par réaction thermique. Ainsi, deux grands types de photochromisme peuvent alors être distingués :

- si la réaction retour a lieu uniquement par voie photochimique, le photochromisme est dit de type P ;
- si la réaction retour peut aussi avoir lieu par voie thermique, on parle alors de photochromisme de type T.

Molécule étudiée

Il existe plusieurs types de photochromes organiques. Ceux-ci peuvent être classés selon le type de réaction à l'origine de la modification de la structure moléculaire (isomérisation Z/E, transfert de proton intramoléculaire, réaction péricyclique…) [25-26].

Le composé étudié ici est le 1',3'-dihydro-1',3',3'-triméthyl-6-nitrospiro (2H-1-

benzopyran-2,2'-2H-indole) en nomenclature IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, en français Union internationale de chimie pure et appliquée) et plus connu sous le nom de 6-NO_2-BIPS (cf. figure 19) [27].

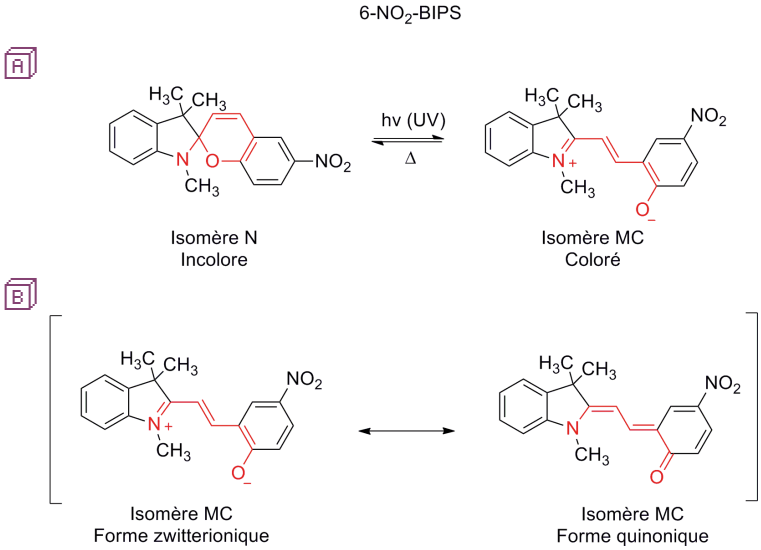

Figure 19 - A Structure et réaction photochrome du 6-NO_2-BIPS. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge. B Structure des formes zwiterrionique et quinonique de l'isomère MC.

Ce composé appartient à la famille des spiropyranes pour lesquels la réaction photochrome consiste en une réaction de cyclisation et plus précisément d'électro-cyclisation (transposition entraînant la transformation d'une liaison π en liaison σ ou *vice versa*). La réaction aller consiste en la rupture hétérolytique de la liaison carbone-oxygène lors de l'irradiation sous UV de la forme normale incolore (N). Il s'ensuit alors une isomérisation Z/E menant à la forme colorée appelée mérocyanine (MC) (cf. figure 19A). Dans le mélange éthanol-acétone, la forme MC est de couleur bleue-violette. Cette dernière possède deux formes mésomères limites que sont les formes zwitterionique et quinionique (cf. figure 19B). La forme MC formée revient alors spontanément à N par voie thermique (photochrome de type T), mais peut être accélérée en utilisant une lumière blanche de forte intensité comme celle des lampes de bureau. La réaction de retour thermique s'avère en effet plus lente sur le papier qu'en solution.

5.4. Autres révélateurs photochimiques

D'autres composés photochromes peuvent être utilisés comme encres invisibles

pourvues que la forme A soit peu colorée. On citera l'anil 4I comme alternative possible [13]. D'autres composés se dégradant à la lumière UV et produisant des espèces colorées pourraient être utilisés comme encres de ce type.

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons donc montré que plusieurs types d'encres invisibles peuvent être réalisés au moyen de produits et matériels à la fois divers et aisément disponibles tant au laboratoire de chimie que dans la vie quotidienne. Cet article décrit un grand nombre d'encres invisibles classées selon leur mode de révélation (thermique, chimique, photophysique et photochimique) et tâche d'être plus complets sur le sujet tout en restant non exhaustif. Il est à noter qu'une attention toute particulière a été portée à l'explication des phénomènes mis en jeu pour les expériences réalisées afin que celles-ci puissent être réinvesties en classe tant dans l'enseignement secondaire (réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation) que dans l'enseignement supérieur (luminescence, photochromisme, réactions de Maillard). Pour illustrer l'incroyable diversité des encres invisibles et des couleurs susceptible d'apparaître, un dessin utilisant plusieurs d'entre elles a été effectué (cf. figure 20)[8].

Figure 20 - Dessin réalisé avec plusieurs encres invisibles (Jaune : PbI_2, cf. tableau 2 ; Bleu : $Fe^{III}{}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$, cf. sous-paragraphe 3.4. et Violet : phénolphtaléine, cf. sous-paragraphe 3.4).

(8) La vidéo de cette réalisation est disponible sur le site de l'UdPPC.

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant des élèves de Master première année - M1 (2e année du Magistère de physico-chimie moléculaire UPSud-ENS Cachan) et deux enseignants du département de chimie (Jean-Pierre Placial et Jonathan Piard). Ces derniers tenaient à remercier, Pierre-Adrien Payard pour ses nombreuses initiatives et sa forte implication tant dans l'écriture que la réalisation des expériences. Nos remerciements vont aussi à Aymeric Siard pour son aide précieuse à la réalisation des expériences et ses nombreuses idées qui ont permis une constante amélioration de ce travail. Un grand merci également à Simon Delacroix et Nicolas Duchemin pour leur aide et le travail préparatoire indispensable à la rédaction de cet article. Finalement, nous voudrions remercier Cécile Dumas-Verdes et Rachel Méallet-Renault pour leurs conseils précieux à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

[1] http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais

[2] http://agoraclass.fltr.ucl.ac.be

[3] B. André, T. Denoel, J. Edmonds-Alt, N. El Asri, S. Garrais, A. Cornelis et A. Gertsmans, « Les chimistes écrivent aux chimistes (chimie des encres sympathiques) », *Activité expérimentale*, Université de Liège, 2003.

[4] C. Brémond , *Les écritures secrètes et les encres mystérieuses dites sympathiques*, Albin Michel, 1940.

[5] http://www.rageuniversity.org/PRISONESCAPE/COMMUNICATION%20CODES%20AND%20INKS/invisible%20ink%20formulae.pdf

[6] http://www.wikipedia.fr

[7] O. Voizeux, M. Welply, *Espionnage et technologie*, Nouveau Monde, 2009.

[8] http://www.economie.gouv.fr/files/directions_services/daj/marches_publics/oeap/gem/5720/1-1.pdf

[9] http://www.sciencesetavenir.fr

[10] F. Mahammedi, Mémoire de Master, *Université Tlemcen*, Algérie, 2010.

[11] biochim-agro.univ-lille1.fr/brunissement/co/ch1_III.html

[12] J.-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, Les « Complexes du cobalt et testeur d'humidité », *La chimie expérimentale - Tome 1 : Chimie générale*, Dunod, p. 96-99, 1999.

[13] J. Piard et R. Métivier, « Synthèse et étude d'un composé photochrome de la famille des salicylidène-anilines », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 107, n° 956, p. 755-764, juin-juillet-août-septembre 2013.

[14] M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien et S. Palacin, « Oxydation chimiliminescente du luminol », *Chimie Organique Expérimentale*. p. 361-363, 1987.

[15] A. Durupthy et O. Durupthy, « Indicateurs colorés acido-basiques naturels », *Bull. Un. Phys.*, vol. 81, n° 694, p. 665-670, mai 1987.

[16] O. Durupthy, A. Durupthy et M. Dubusc, « Chromatographie sur papier et électrophorèse d'acides α-aminés », *Bull. Un. Phys.*, vol. 83, n° 714, p. 622-628, mai 1989.

[17] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy,* 3th edition, New York: Springer-Verlag, 2006.

[18] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire,* Bruxelles : De Boeck, 2004.

[19] B. Valeur, *Lumière et luminescence - Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Paris : Belin - Pour la Science, 2005.

[20] F. Laibe-Darbour et C. Aronica, « Quinine : extraction, caractérisation, utilisation », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 103, n° 912, p. 311-320, mars 2009.

[21] A. Escalle-Lewis et J. Piard, « Dosage spectrofluorimétrique de la quinine dans le Schweppes® », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 944, p. 599-610, mai 2012.

[22] B. Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

[23] J. Piard, « Le photochromisme : définition et applications », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 107, n° 954, p. 549-559, mai 2013.

[24] S.E. Braslavsky, "Glossary of terms used in Photochemistry", *Pure and Applied Chemistry,* vol. 79, n° 3, p. 293-465, 2007.

[25] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules and Systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990.

[26] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, Darmstadt: Wiley-VCH, 2001.

[27] J. Piard, « Étude cinétique d'une réaction photochrome », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 947, p. 971-984, octobre 2012.

Complément de l'article

Cet article comporte un complément nommé :

- *VIDEO Encre_invisible_Finale2.mp4*

Il est disponible sous la forme d'un fichier zippé 09700037.

Annexe

Encre secrète à base d'aspirine[9]

C05651497

[See Paragraph 4, Instructions of October 31,

APPROVED FOR RELEASE DATE: 31-Mar-2011

ASST DIRECTOR O.N.I.

SUBJECT German Secret Ink. Formulas used in Preparation of. Source- N.G.

1919 JUL 12 PM 3 54

From N. No. 433 Date June 14, 1918

Replying to O. N. I. No. Date 1919

The following is a copy of the formulas used preperation of German secret ink.

I Comprime de Pyramiden	d 0,1gr
ou (or)	d 2 1/2 gr.
I Comprime ou de poudre d'aspirine	d 0 1 gr.
ou (or)	d 2 1/2 gr.

Le tout doit être mélangé avec 400 cms d'eau pure.

- - - - - - - - - - -

Pour faire apparaître l'encre invisible.

- - - - - - - - - - -

Ist.

Alcool légerement camphréé	22 gr.
Eau distillee	50 gr.
Nitrate de potasso	0 gr. 50
Acide acetique	27 gr.
Tetrachlorure de carbure	20 gr.

Doit être bien mélangé et le faire appliquer dessus avec du coton mouille.

θ - - - - - - - - - - - -

2nd.

Acide acetique	100 gr.
Alcool a 90°	100 gr.
Eau distillee	50 gr.
Teinture de capsium	15 gr.
Chlorhydrade le quinine	0 gr. 50

Doit être appliqué après le premier bain, de la même maniere mais it faut attendre que la premier solution soit complètement sèche.

- -

RECEIVED JUL 15 1918 A-9

EXEMPT from automatic declassification per E.O. 11652, Sec. 5(E)(2) Turner, CIA 28 JAN 1978 Name Agency Date

A 2020 Reason Review on

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL ~~SECRET~~

REGRADED NLB 7500105 Authority By CIO/OT, NARS, Date MARCH 15, 1976

MU 24049

(9) Document secret rendu public en 2011 par la CIA (Central Intelligence Agency, en français L'Agence Centrale du Renseignement).

Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

Pierre-Adrien PAYARD
Élève normalien
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

Aymeric SIARD
Élève normalien
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

Simon DELACROIX
Élève normalien
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

Nicolas DUCHEMIN
Élève normalien
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

Jean-Pierre PLACIAL
Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)