



FISICA E CHIMICA DEL COLORE

Sommario

Introduzione.....	2
Fisica del colore	2
Chimica del colore	6

Introduzione

Tra i caratteri fisici distintivi di un corpo vi è il colore; ma questa qualità è sovente soggettiva e variabile. Infatti, si può facilmente notare che il colore degli oggetti dipende dall'intensità e dalla qualità della luce che li irradia: un corpo può assumere sfumature cromatiche diverse se illuminato dalla luce solare o da una lampada ad incandescenza o da una lampada fluorescente o da una lampada al sodio (che emette luce monocromatica). Inoltre, il colore non è sempre stabile, potendo subire processi di sbiadimento o addirittura di alterazione causati da una prolungata esposizione alla luce solare o dall'azione di agenti chimici. È quindi necessario analizzare il colore e i coloranti sia dal punto di vista fisico sia da quello chimico.

Fisica del colore

La cosiddetta luce bianca è l'insieme di una vasta gamma di radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra 380 nm e 760 nm. A ogni valore di lunghezza d'onda corrisponde un raggio monocromatico che (per i valori compresi negli estremi indicati) ha la capacità, colpendo la retina dell'occhio, di trasmettere la sensazione al cervello sotto forma di uno stimolo definito **colore**. Il colore è così la sensazione rilevata dal sistema occhio-cervello in presenza di una delle suddette radiazioni.

L'individuazione di un raggio monocromatico avviene sovente tramite la sua frequenza caratteristica; tra la **frequenza (f)** e la **lunghezza d'onda (λ)** sussiste la relazione:

$$c = \lambda \cdot f \rightarrow \lambda = c / f \rightarrow f = c / \lambda$$

dove c rappresenta la velocità della luce nel vuoto (quella in aria è di poco inferiore). Alle frequenze maggiori (λ minori) corrisponde il violetto, che degrada verso l'indaco, il verde, il giallo, l'arancione, fino al rosso, relativo alle frequenze minori (λ maggiori).

Le frequenze superiori al violetto e quelle inferiori al rosso segnano il campo delle radiazioni incapaci di attivare il senso della vista nella specie umana e sono indicate con i termini, rispettivamente, di **raggi ultravioletti (UV)** e di **raggi infrarossi (IR)**.

Il campo di luce visibile, o **spettro visibile**, è pertanto quello del colore. Se si sottraggono una o più lunghezze d'onda dalla luce bianca, il fascio luminoso risultante diventa colorato. Più precisamente, il colore è tale che, rimescolato con quello sottratto, riforma la luce bianca di partenza. I due colori che, unendosi, danno luce bianca, si dicono complementari: così, ad esempio, sottraendo il giallo, la luce risulta viola e viceversa.

Colori complementari		
Luce assorbita		Colore osservato
Lunghezza d'onda [nm]	Colore corrispondente	
400	violetto	giallo-verdastro
425	azzurro-indaco	giallo
450	azzurro	arancione
490	verde-azzurro	rosso
510	verde	porpora
530	verde-giallo	violetto
550	giallo	azzurro-indaco
590	arancione	azzurro
640	rosso	verde-bluastro

Tuttavia le cose non sono così semplici come può sembrare: chiunque abbia un minimo di sensibilità cromatica sa che non esiste il "giallo", ma un'ampia gamma di gialli; così le foglie non hanno tutte lo stesso verde e l'azzurro del cielo e del mare è mutevole. Ciò è dovuto al fatto che il passaggio da un colore all'altro dell'iride avviene per gradi o sfumature (ossia in un intervallo di valori della frequenza) e pertanto non è sempre facile stabilire a priori la complementarità tra due colori.

Per comprendere come avviene l'assorbimento da parte dei corpi di uno o più raggi monocromatici, occorre rifarsi alla fisica dell'atomo.

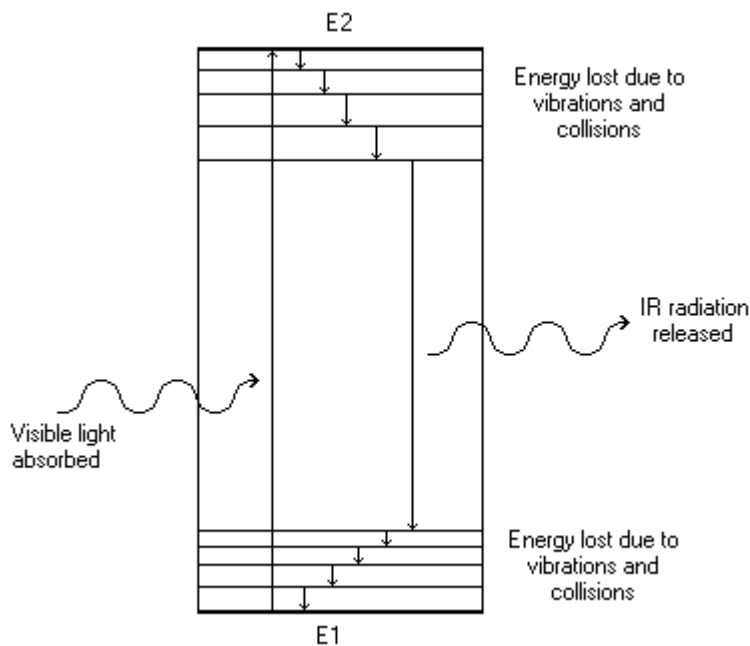
I responsabili dell'effetto di colore sono gli elettroni periferici dell'atomo. È noto che, negli atomi neutri, il numero degli elettroni è uguale a quello dei protoni costituenti il nucleo e che gli elettroni possiedono un'energia che non può variare in modo continuo, ma soltanto per valori multipli interi di una quantità definita chiamata **quanto energetico** o **fotone**:

$$E_{\lambda} = h \cdot f$$

dove: h = costante di Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s),
 f = frequenza associata al quanto energetico.

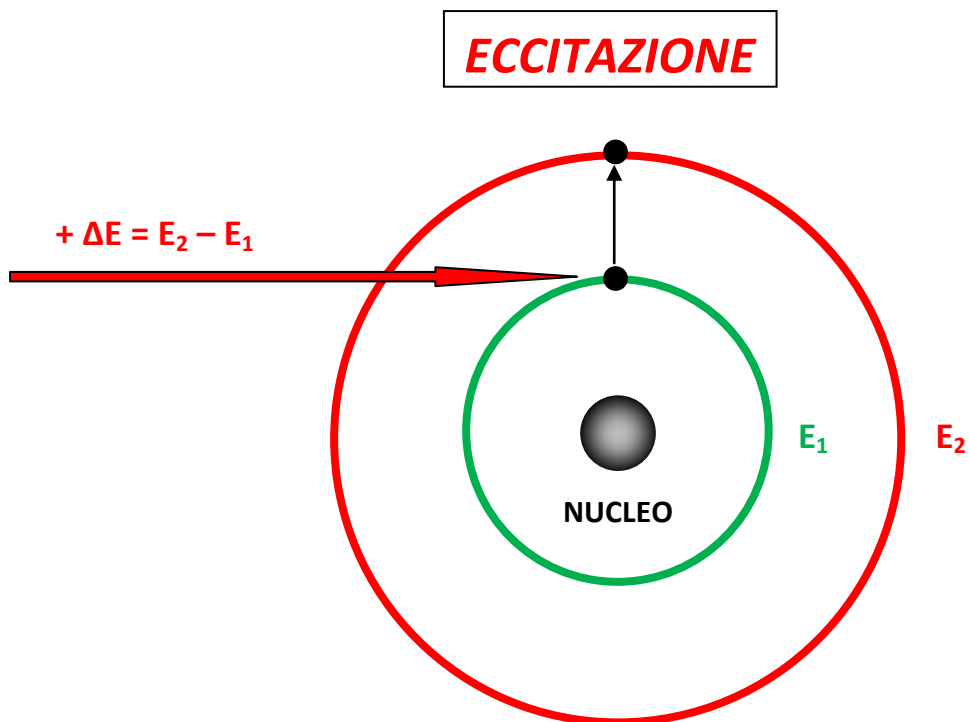
Analogamente agli atomi, che risultano univocamente determinati dal loro numero atomico Z , i fotoni sono definiti dal valore della frequenza f dell'onda elettromagnetica associata.

Per semplificare il ragionamento, si può considerare che un elettrone, muovendosi attorno al nucleo, sia dotato di un'energia data dalla somma di più componenti, per esempio l'energia connessa con la forma della traiettoria, con la rotazione dell'elettrone su sé stesso, con la distanza dal nucleo, ecc. Più l'elettrone è lontano, maggiore è la sua energia.

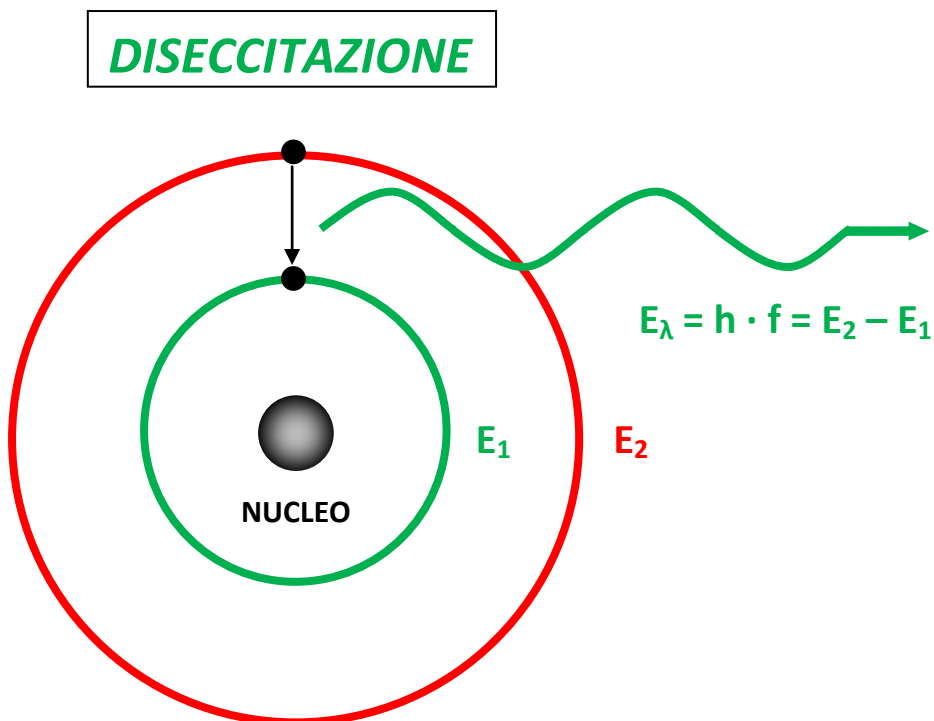


Un elettrone può muoversi attorno al nucleo solo stando su un determinato orbitale, al quale compete uno specifico livello energetico (banda energetica) che è un multiplo intero della quantità minima di energia.

Se si obbliga l'elettrone a saltare dal suo orbitale a uno più esterno, passa inevitabilmente dallo stato di energia minore (stato naturale) a uno di energia maggiore (stato eccitato) e quindi meno stabile. L'elettrone può compiere il salto soltanto se sollecitato dall'assorbimento di energia dall'esterno.



Ritornando poi al suo stato naturale, restituisce puntualmente l'energia ricevuta sotto forma di fosforescenza, di fluorescenza o, più comunemente, energia termica e IR (*vedere la figura iniziale*).



Il ritorno dell'elettrone allo stato fondamentale è naturalmente permesso dal venire meno dell'energia fornita dall'esterno: in caso contrario, perdurando l'assorbimento di energia, rimarrà nello stato eccitato.

L'assorbimento di energia è indotto, per esempio, mediante riscaldamento o irraggiamento con onde elettromagnetiche.

Quando la luce bianca investe un corpo, gli elettroni possono assorbire quei raggi monocromatici la cui frequenza è connessa, attraverso l'equazione di Max Planck, a determinati quanti di energia: questi raggi monocromatici forniscono agli elettroni un'energia quantizzata che consente loro il salto su orbite più esterne. Fintantoché il corpo è illuminato con luce bianca, assorbirà onde elettromagnetiche di frequenza determinata, rinviando quelle complementari. In conclusione, un corpo è colorato dall'insieme di raggi monocromatici dello spettro visibile che non ha assorbito.

L'assorbimento di radiazioni del visibile interessa soltanto gli elettroni periferici dell'atomo, cioè quelli di valenza, responsabili della formazione dei legami chimici dai quali originano i composti.

Chimica del colore

Gruppi cromofori

Quando si forma una molecola, si stabiliscono tra gli atomi componenti dei legami che coinvolgono uno o più elettroni periferici dell'ottetto di valenza. Questi elettroni sono in grado, per assorbimento di energia, di passare dallo stato energetico naturale (proprio del legame) a uno stato di energia maggiore.

Gli elettroni di un legame assorbono l'energia connessa con una radiazione elettromagnetica in modo selettivo. Gli elettroni π sono meno vincolati nel legame e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto a quelli σ . Per esempio, per eccitare gli elettroni π dell'etilene occorre una quantità di energia corrispondente ad una radiazione di 180 nm (vicino UV) contro i 120 nm (lontano UV) della radiazione necessaria per eccitare gli elettroni σ , essendo la λ necessaria alla transizione tanto maggiore quanto minore è il dislivello energetico.

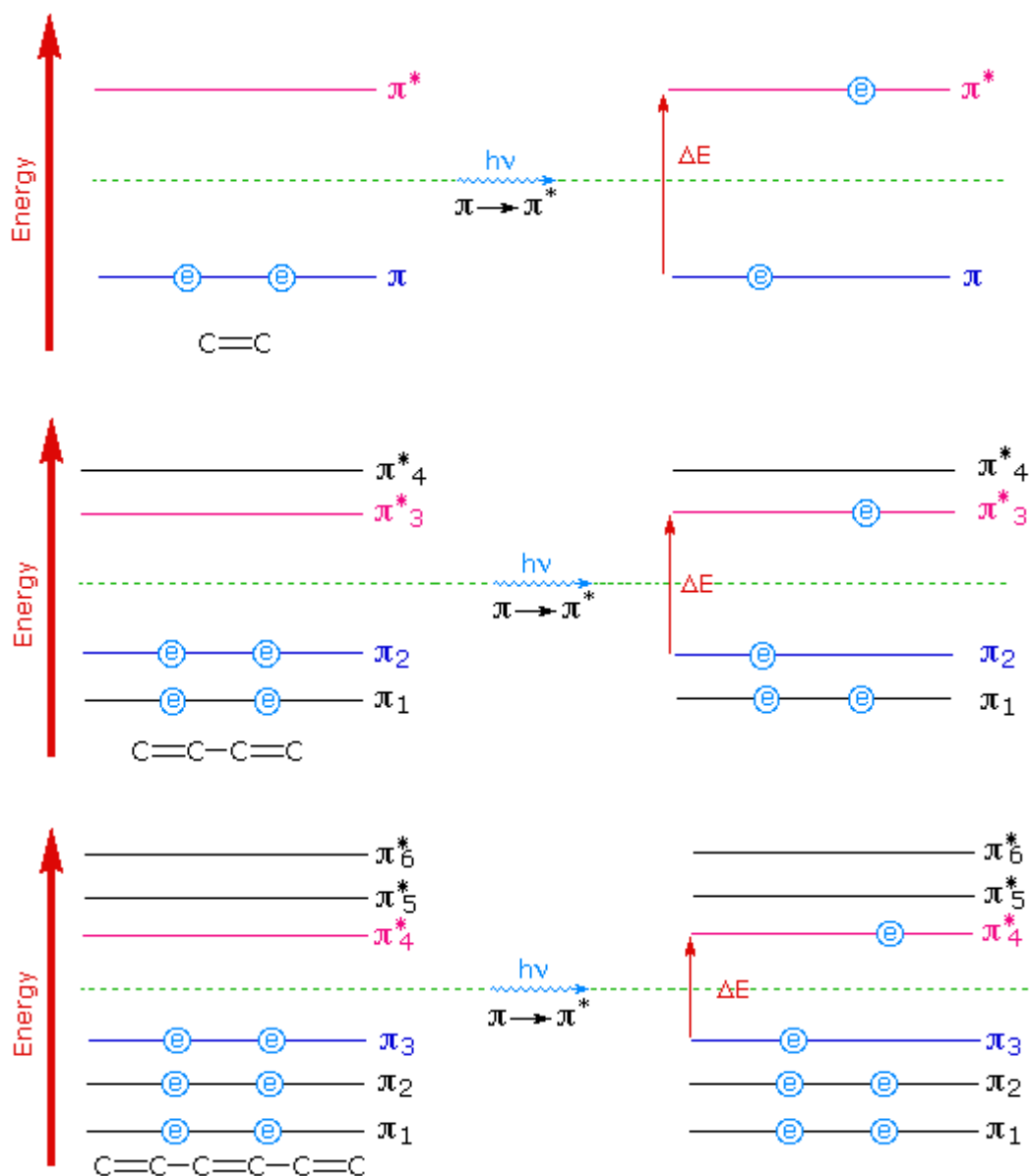
Transizioni di legame	
Tipo di transizione	Radiazione assorbita
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	110 – 135 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	160 – 255 nm
$n \rightarrow \pi^*$	> 285 nm

Se sono saldamente vincolati nella formazione del legame, possono assorbire solo onde elettromagnetiche a bassa frequenza (IR o onde hertziane); alle basse frequenze sono, infatti, associati quanti energetici di basso valore. Viceversa, se agli elettroni di legame è consentita una mobilità maggiore, sono possibili salti in stati a energia maggiore, con assorbimento di raggi monocromatici a frequenza più alta, appartenenti allo spettro visibile e perciò in grado di dare origine al colore.

Si possono quindi trarre le seguenti conclusioni:


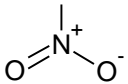
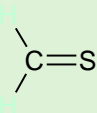
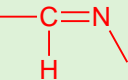


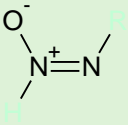
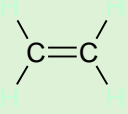

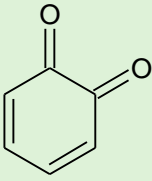
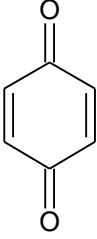
- 1) Il colore di un composto è strettamente connesso con la presenza di specifici raggruppamenti atomici, dotati di legami in grado di consentire un'elevata mobilità agli elettroni (per esempio sotto forma di possibile risonanza tra più strutture molecolari). Questo implica la possibilità di assorbire energia da raggi monocromatici con frequenza compresa nel campo del visibile, cosicché questi gruppi sono portatori di colore nei composti che li contengono e pertanto vengono definiti cromofori.
- 2) Il colore di un composto è funzione (non lineare e non facilmente prevedibile in teoria) del numero e del tipo dei gruppi cromofori complessivamente presenti nella molecola.

Per esempio, nel caso dell'eccitazione degli elettroni del legame π , la ripetizione del legame doppio alternato al legame semplice (catena di enone coniugata) introduce nuovi livelli energetici con la possibilità di assorbire o riflettere fotoni di diversa frequenza:

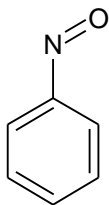


È molto difficile stabilire a priori una relazione sicura tra colore e costituzione chimica di una sostanza, perché il primo è spesso il risultato della sovrapposizione di due o più effetti di assorbimento.

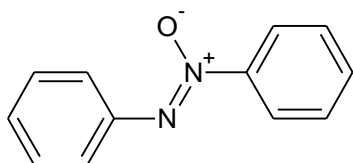
A titolo indicativo, si può dire che i gruppi cromofori nella colonna a sinistra della tabella che segue sono più efficaci di quelli nella colonna a destra; in genere è sufficiente la presenza di uno solo di essi per conferire colore a un composto.

Gruppi cromofori fondamentali per la fotografia	
Gruppi più efficaci	Gruppi meno efficaci
Azo 	Nitro 
Tio 	Azometino 
Nitroso 	Carbonile 
Azoossi 	Etenile 
Diene coniugato 	
<i>o</i> -chinonico 	
<i>p</i> -chinonico 	

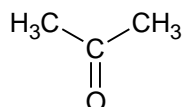
- Nitrosobenzene – verde pallido:



- [(Z)-fenil-NNO-azoossi]benzene – giallo pallido:

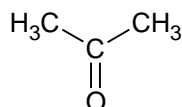


- Propan-2-one (*acetone*) – incolore:

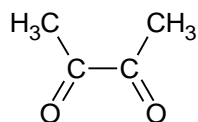


In generale, solo la ripetizione dei gruppi cromofori permette di ottenere un composto colorato come, per esempio, nei composti seguenti.

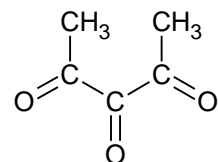
- Propan-2-one (*acetone*) – 1 gruppo carbonile >C=O, incolore:



- Butan-2,3-dione (*diacetile*) – 2 gruppi carbonile >C=O, giallo:

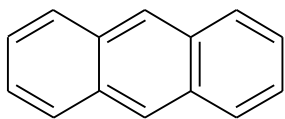


- Pentan-2,3,4-trione (*trichetopentano*) – 3 gruppi carbonile >C=O, giallo-arancione:

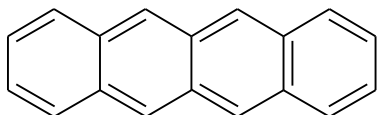


Così pure si nota una netta variazione di colore all'aumentare del numero di gruppi cromofori ortoquinonici nei composti seguenti:

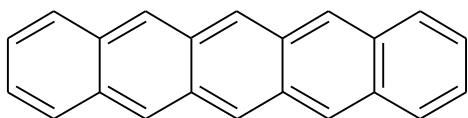
- Antracene – incolore:



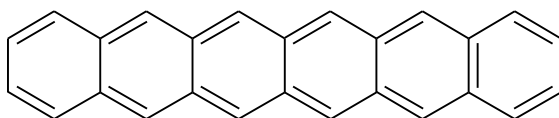
- Naftacene – arancione:



- Pentacene – blu:



- Esacene – verde:



L'effetto esaltante di più gruppi cromofori uguali non è quasi mai la somma di quelli che essi produrrebbero da soli, a causa delle reciproche influenze esercitate. In genere le influenze si annullano solo se i gruppi cromofori sono separati da catene di atomi abbastanza lunghe da impedirle; così due gruppi cromofori a blando effetto colorante si esaltano se sono vicini, mentre danno un effetto di pallida colorazione se sono lontani.

L'aggiunta di un nuovo gruppo cromoforo a quelli già esistenti può avere spesso due conseguenze opposte:

Effetto batocromo

Consiste nello spostamento dell'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori ossia verso frequenze minori, per esempio dal viola verso il rosso.

Effetto ipsocromo

Consiste nello spostamento dell'assorbimento verso lunghezze d'onda minori ossia verso frequenze maggiori, per esempio dal rosso verso il viola.

Un esempio di effetto batocromo si ha nella serie delle cianine, formate da due nuclei eterociclici uniti da una catena $=CH-(CH=CH)_n-$ dove, al crescere di n , l'assorbimento del colorante si sposta dal viola, al verde, al rosso, all'IR vicino. In questo ultimo caso, l'effetto batocromo rende alcune cianine utili nella sensibilizzazione di emulsioni fotografiche all'infrarosso.

Gruppi auxocromi

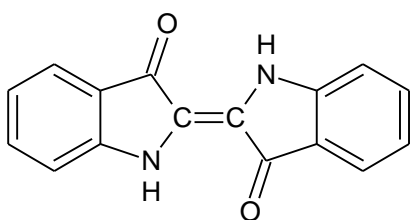
Il colore introdotto dal gruppo cromoforo è spesso esaltato dalla presenza di un gruppo cosiddetto auxocromo. Questo è un gruppo di per sé incapace di conferire colore, ma capace di potenziare gli effetti di risonanza del gruppo cromoforo e quindi di esaltarne il colore.

I gruppi auxocromi più importanti sono quelli amminici e ossidrilici.

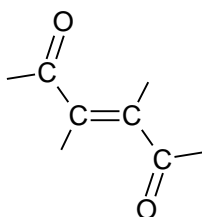
- Gruppi amminici: $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$.
- Gruppi ossidrilici: $-OH$, $-OR$.

L'azione esaltante di questi gruppi è dovuta alla formazione di centri positivi e negativi nella molecola per effetto della loro salificazione.

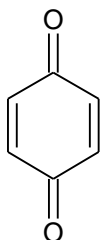
Così il (2E)-2,2'-biindolo-3,3'(1H,1'H)-dione (*indaco*):



deve il suo colore alla presenza del gruppo:

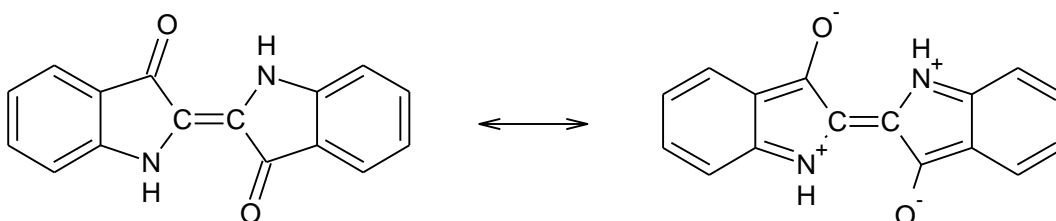


presente anche nel cicloesa-2,5-diene-1,4-dione (*p*-benzochinone):



eppure quest'ultimo è di colore giallo molto pallido.

La maggiore intensità di colore dell'indico deriva dai suoi gruppi auxocromi >N-H, in grado di dare una forma ionica in risonanza con quella di tipo chinonico vista in precedenza:



La funzione del gruppo amminico è quindi quella di favorire le forme in risonanza.