

Agrégation 2022 - TP chimie et couleur

Compétences expérimentales relatives au thème de la couleur relevées dans les programmes du secondaire :

Colorants : application en spectroscopie UV-Visible, IR et RMN, CCM.

Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Molécules organiques colorées : repérer expérimentalement des paramètres influençant la couleur d'une substance (pH, solvant, ...etc...).

Dosages spectrophotométriques par étalonnage et titrages avec IC.

Biblio :

Ouvrages du secondaire :

- ✓ 1^{ère} S programme 2011
- ✓ Hachette TS spécialité 2002.
- ✓ Hachette ou Nathan 1^{ère} S option sciences expérimentales, programme 1992.

Ouvrages du supérieur :

- ✓ Chimie des odeurs et des couleurs, éditions Culture et Techniques
- ✓ Chimie expérimentale T1 et 2 JF Le Maréchal
- ✓ Expériences de la famille acide-base et expériences de la famille rédox
- ✓ L'épreuve orale de chimie au capes, Florence Porteu, éd Dunod.

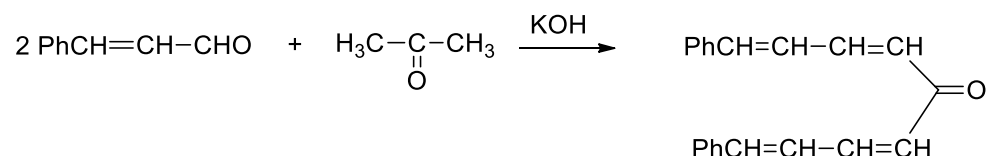
I – L'origine de la couleur en chimie

1) Doubles liaisons conjuguées

Aldolisation croisée

Ref : chimie organique expérimentale (Blanchard Desce)

Il s'agit d'une réaction d'aldolisation croisée entre la propanone et le cinnamaldéhyde suivie de déshydratation.



Introduire dans un erlenmeyer 25 mL d'éthanol puis ajouter 4 mL de cinnamaldéhyde (Δ irritant). Agiter de façon à obtenir une solution homogène puis ajouter 15 mL de soude aqueuse 2M. Tout en agitant additionner 1 mL de propanone. Un léger trouble apparaît dans la solution initialement homogène. Après 15 min d'agitation les cristaux de dicinnamalcétone qui se sont formés sont recueillis par filtration sur fritté. Laver avec un peu d'éthanol. Calculer le rendement. Déterminer le point de fusion ($T_f = 140^\circ\text{C}$).

Enregistrer les spectres UV-visible du benzaldéhyde, du cinnamaldéhyde et de la dicinnamalcétone. Interpréter.

Interpréter les spectres RMN.

Faire une CCM

2) Les complexes colorés des métaux de transition

Mise en évidence de différents complexes avec Cu(II) et/ou Co(II) *Le Maréchal T1 ou F Porteu 2^{ème} ou 3^{ème} édition*

II - Synthèse d'un colorant ou d'un pigment, d'un complexe coloré

1) Synthèse d'un colorant naturel : l'indigo

Hachette 1^{ère} S 2012 ou Le Maréchal T2 (prévoir d'agiter, éviter le tube à essais) ou Chimie des couleurs et des odeurs.

a) Synthèse

Dans un erlenmeyer de 100 mL (plutôt qu'un tube à essais), introduire 0,5 g de 2-nitrobenzaldéhyde (3,3 mmol) et le dissoudre partiellement dans 5 mL d'acétone. Ajouter goutte à goutte 2,5 mL de solution de soude à 1 mol.L⁻¹ et laisser réagir 5 min. Refroidir la solution dans la glace.

Filtrer sur büchner, rincer avec 10 mL d'eau puis 10 mL d'alcool à 95°. Sécher à l'étuve et peser.

b) Teinture d'un tissu de coton (Le Maréchal T2 p 138)

Introduire 0,5 g de dithionite de sodium Na₂S₂O₄ dans un erlenmeyer de 100 mL, ajouter 40 mL d'eau, 1 pastille de soude et 1 grain de pierre ponce.

Chauffer jusqu'à ébullition, retirer de la plaque chauffante, ajouter 0,1 g d'indigo et boucher l'erlenmeyer. Si l'indigo n'est pas totalement dissous en une solution verdâtre, ouvrir, ajouter un peu de Na₂S₂O₄ et chauffer à nouveau.

Immerger un carré de coton, reboucher, agiter. Au bout de 30 s, retirer le tissu et le laisser à l'air.

Rincer le tissu.

c) Questions

- Calculer le rendement de la synthèse ($M_{\text{indigo}} = 263,3 \text{ g/mol}$).
- Pourquoi parle-t-on de pigment et non de colorant ?
- L'indigo est-il toujours fabriqué à partir de plantes ?
- Quel est le rôle du dithionite ?

2) Synthèse d'un colorant azoïque : l'hélianthine

Hachette Term S spécialité 2002 (aussi JF Maréchal Chimie expérimentale T2, mais sans ajouter de glace dans le milieu réactionnel)

a) Synthèse (protocole du Hachette)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 20 mL d'une solution de carbonate de sodium à 0,2 mol.L⁻¹ et y dissoudre 1 g d'acide sulfanilique ou acide paraminosulfonique. Refroidir la solution dans la glace.

Ajouter 4 mL de solution de nitrite de sodium à 2 mol.L⁻¹, puis verser très lentement dans la solution, maintenue dans la glace, 10 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹. On obtient la solution S.

Dissoudre 1 mL de N,N-diméthylaniline dans 10 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹. Refroidir la solution S' obtenue.

En agitant constamment, verser S' dans S: la solution finale est orangée. Laisser reposer quelques minutes. Ajouter alors 10 mL de solution de soude à 2 mol.L⁻¹, puis 2 ou 3 spatules de chlorure de sodium.

Chauffer l'ensemble au voisinage de l'ébullition tout en agitant, puis le laisser refroidir et le placer dans la glace. Le colorant précipite.

Filtrer sur büchner, rincer à l'alcool à 95°. Sécher à l'étuve et peser.

Tester l'hélianthine dans différents pH.

b) Questions (voir Le Maréchal T2 p 131)

- Ecrire les équations des différentes réactions.
- Déterminer le rendement de la réaction.
- Identifier les 2 formes acide et basique de l'hélianthine.

III- Dosages d'espèces colorées

1) Dosage par étalonnage au spectrophotomètre d'espèces colorées

Au choix

- ✓ Le Dakin *Expériences de la famille rédox* p 296 et Hatier 2011 1^{ère} S
- ✓ Le bleu brillant E 133 dans une boisson pour sportif ("Powerade Ice Storm") Bordas 2011 1^{ère} S p 32.

2) Détermination par spectro du pKa d'un IC (Bleu de bromothymol 100 manips T1 ou Hélianthine Chimie expérimentale JF Le Maréchal T2)

3) Titrages avec indicateurs colorés ; cas où l'une des 2 espèces joue le rôle d'IC