

Données pour l'ensemble du DS :

$c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ $1\text{eV} = 1,60.10^{-19} \text{ J}$ $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

θ (en Kelvin) = 273 + θ (en degré Celsius)

On rappelle la loi de Wien avec : θ en Kelvin et λ_{max} en nm.

$$\theta = \frac{2,89.10^6}{\lambda_{\text{max}}}$$



Cercle chromatique

Élément chimique	H	C	N	O	Na	S
Masse molaire en g/mol	1	12	14	16	23	32

Couleur	U.V.	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge	I.R.
Gamme de longueurs d'ondes (en nm)	< 400	400 à 450	450 à 500	500 à 580	580 à 600	600 à 650	650	>800

Toutes les parties sont indépendantes. Rédigez vos réponses (mettre des phrases réponses, donner les formules utilisées, montrer les calculs que vous faites en les expliquant...), soulignez vos résultats et passez des lignes entre vos réponses. Mettre une marge à droite.

Exercice 1 : L'indigo ou comment colorer les jeans ?

Les Égyptiens furent les premiers à préparer des colorants pour teindre des tissus ou colorer des poteries et préparer des fards. Jusqu'en 1856 les colorants utilisés étaient d'origine naturelle, extraits du monde végétal, minéral ou animal. L'indigo fut l'un des colorants bleus les plus importants avec le pastel. Dans l'Antiquité c'est l'Indicum de Pline. Au Moyen-Âge, il est extrait d'une espèce d'indigotier : l'indigofera tinctoria. Les feuilles et les tiges de cet arbuste sont mises à macérer puis le colorant est obtenu après oxydation à l'air. Avant le XIXème siècle, la rareté des pigments bleus anoblit l'indigo au rang de substance luxueuse. Le commerce lucratif lié à son extraction connut cependant une fin rapide après la découverte en 1882, par le chimiste allemand Adolf von Bayer (1835 – 1917), d'une méthode de synthèse de l'indigo, pour laquelle il obtint le prix Nobel de chimie en 1905. L'indigo devint alors un pigment très courant, célèbre notamment grâce aux jeans, auxquels il donne leur couleur caractéristique.



Partie 1 : Extraction à partir du pastel (2 points)

Protocole d'extraction :

Versez de l'eau dans un pot à confiture, séparez les feuilles de la plante, coupez les feuilles en petits morceaux d'1 cm de largeur. Les mettre dans l'eau en prenant bien garde à ce que toutes les feuilles soient sous l'eau. Remplissez le pot et vissez doucement le couvercle. Laissez les feuilles tremper pendant toute la nuit. Avec les feuilles qui sont restées dans l'eau pendant une nuit entière :

Pressez les feuilles pour récupérer le jus dans un bécher.

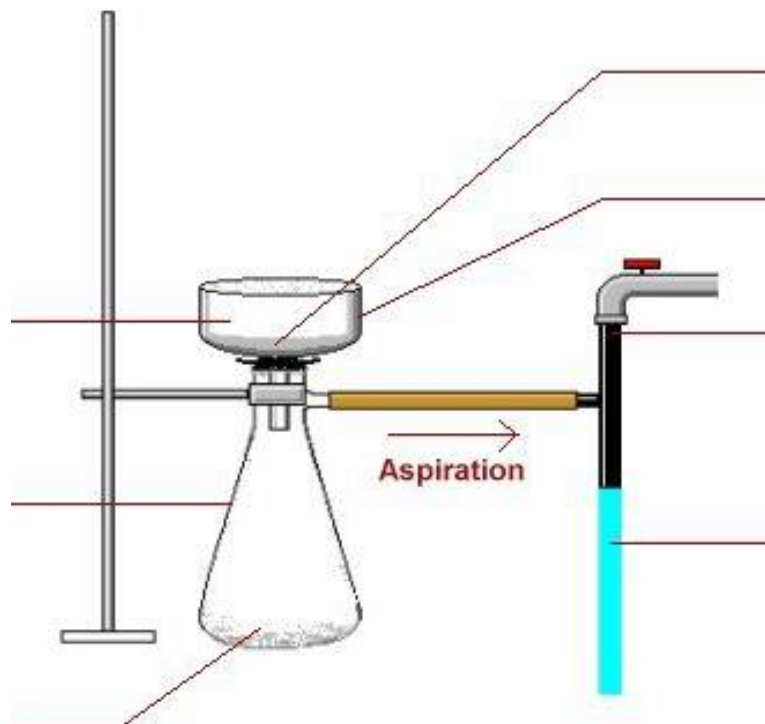
Filter

Ajoutez-y de la soude pour amener le pH à 9.

Oxygéner le mélange pendant 5 minutes agitation avec bulles .

Filter.

1) Légendez le schéma de filtration :



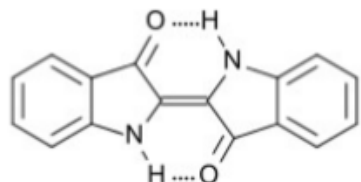
L'indigo n'étant pas soluble dans l'eau on devra le placer dans une petite quantité d'acide sulfurique très concentré. On garde cette solution pour la partie 4.

Partie 2 : Synthèse de l'indigo (10 points)

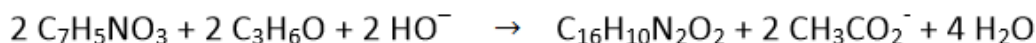
L'indigo peut être synthétisé à partir de 1 g de 2-nitrobenzaldéhyde solide $C_7H_5O_3N_{(s)}$, d'un volume de 10 mL d'acétone $C_3H_6O_{(l)}$ et de 5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium contenant des ions hydroxyde HO^- de concentration $C_s = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La masse volumique de l'acétone est $\rho = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$.

La formule topologique de l'indigo est :



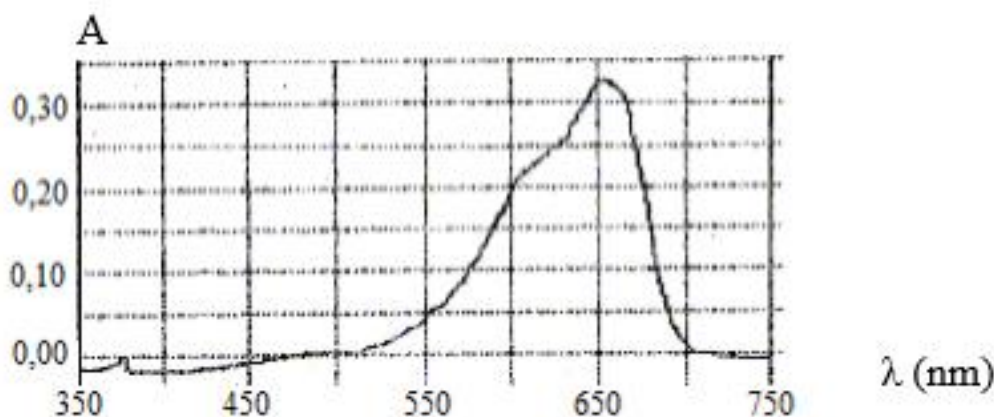
L'équation bilan associée à cette synthèse est :



- Donner la formule brute de l'indigo et en déduire sa masse molaire.
- Calculer les quantités de matière de chacun des 3 réactifs.
- A l'aide d'un tableau d'avancement, trouver le réactif limitant.
- Montrer que la masse théorique d'indigo que l'on peut espérer obtenir est de 0,868 g.

Partie 3 : Détermination de la concentration massique expérimentale en bleu d'indigo (12 points) :

Afin de réaliser une gamme de solutions étalons, on dispose d'une solution S_0 d'indigo de concentration massique $C_{m0} = 12 \text{ mg.L}^{-1}$. On en réalise son spectre d'absorption :



- Quelle est la couleur de la solution ? Justifier.
- Quelle valeur de longueur d'onde choisissez vous pour réaliser les mesures d'absorbance des solutions d'indigo au spectrophotomètre ? Justifier.
- On veut préparer 50 mL d'une solution S_1 de concentration massique $C_{m1} = 2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ à partir de la solution S_0 . Quel volume de solution S_0 faudra-t-il prélever ? Donner la liste du matériel utile pour cette dilution.

On prépare trois autres solutions aqueuses d'indigo et on mesure les absorbances de chacune de ces solutions :

Solutions	S1	S2	S3	S4	S0
C_m (mg . L ⁻¹)	2,4	4,8	7,2	9,6	12
A (à λ_{max})	0,18	0,35	0,55	0,72	0,90

- 9) Montrer par la méthode de votre choix que la loi de Beer-Lambert (qui dit que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, massique ici et non molaire...) est bien vérifiée. Donner le coefficient de proportionnalité et son unité.

On récupère le mélange final issu de la réaction de synthèse de l'indigo (partie 2) et on l'introduit dans une fiole jaugée de 1 L que l'on complète avec une solution d'acide sulfurique concentrée. On obtient une solution homogène S_m . La solution S_m étant trop concentrée, on réalise une solution fille S_f par dilution au centième. L'absorbance de cette solution S_f est $A = 0,49$.

- 10) Donner la concentration massique de la solution S_f , puis celle de la solution S_m .
 11) En déduire la masse d'indigo contenue dans 1L de la solution S_m , puis le rendement de la réaction (rapport de la masse expérimentale sur la masse théorique à exprimer en %).

Partie 4 : Comparaison de l'indigo extrait et de l'indigo synthétisé (2 points)

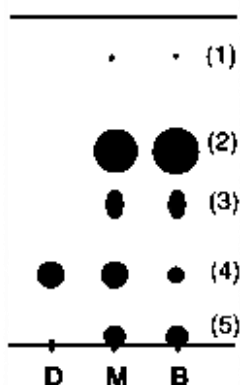
On va comparer les 2 indigos par chromatographie sur couche mince.

L'éluant est constitué par un mélange de 10mL de butan-1-ol, 2 mL d'éthanol et 4 mL d'une solution d'ammoniaque diluée.

La chromatographie peut être réalisée sur papier Wattmann ou sur couche mince.

On a déposé 3 gouttes différentes : l'une d'indigo commercial (D), la seconde l'indigo extrait (M) et la dernière l'indigo synthétisé (B).

On obtient le chromatogramme suivant :

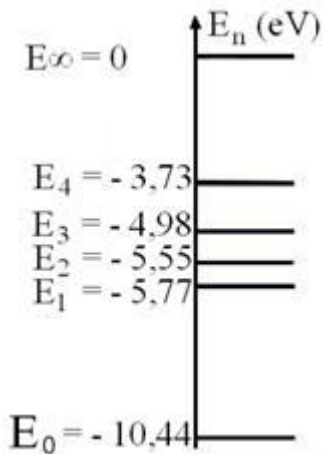


- 12) Combien de composés peut-on voir pour chacun de ces indigos. Justifier.
 13) L'indigo synthétisé et celui extrait sont ils constitués d'indigo ? Justifier.

Exercice 2 : Faux billets et ultraviolets (14 points)

Lors de la mise sur le marché de monnaie européenne, des marqueurs ont été ajoutés pour rendre les billets infalsifiables. On a introduit des nanoparticules luminescentes dans les couleurs d'impression. Les pigments des nanoparticules ne prennent une couleur rouge ou verte qu'avec l'aide d'une source d'ultraviolets bien définie : une lampe à vapeur de mercure. Les caissiers et caissières munis d'une lampe à vapeur de mercure miniature pourraient ainsi rapidement déceler les faux billets.

On étudie la lampe à vapeur de mercure émettrice de rayons UV et visibles. Les niveaux d'énergie simplifiés pour l'atome de mercure sont présentés ci-dessous :

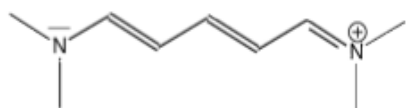


- 1) Comment appelle-t-on le niveau d'énergie E_0 sur ce diagramme ? les niveaux d'énergie E_1 , E_2 , E_3 et E_4 ? et E_∞ ?
- 2) a- Calculer l'énergie en eV puis en J du photon correspondant à la transition électronique entre les niveaux d'énergie E_3 et E_0 .
b- En déduire la longueur d'onde émise par la lampe.
c- A quel domaine appartient ce rayonnement ?
d- Tracer la transition sur le diagramme.
- 3) Le rayonnement ultraviolet se décompose en plusieurs parties : UVA, UVB et UVC. Il peut être produit par une source incandescente dont la température de surface est de 9378°C .

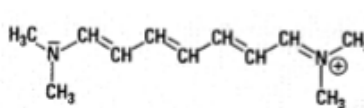


- a) Calculer la longueur d'onde émise avec le maximum d'intensité par le solide porté à incandescence de cette source.
- b) A quel type d'UV cela correspond-il ?

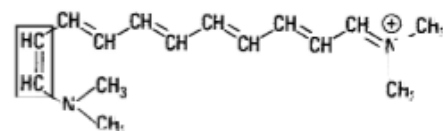
4) On réalise les spectres d'absorption de 3 composés sensibles aux UV :



Composé A

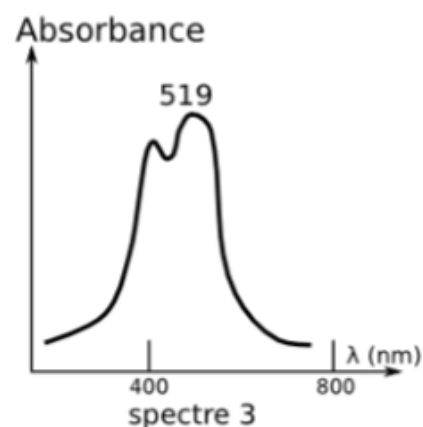
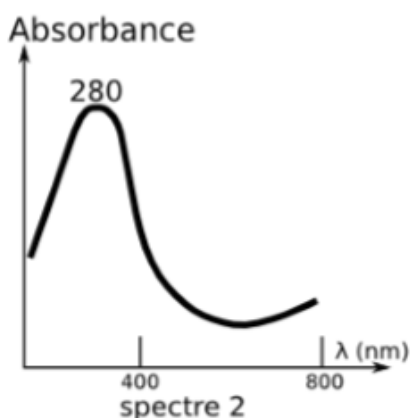
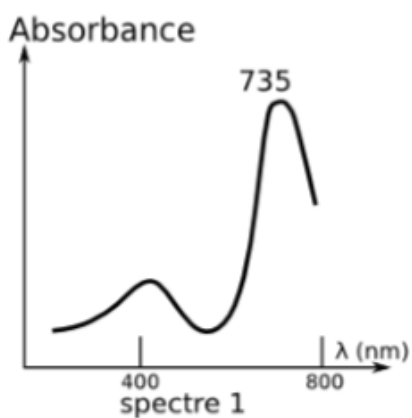


Composé B



Composé C

Les spectres obtenus sont les suivants. On a malheureusement oublié d'inscrire à quelle molécule chacun d'eux correspond.



- Expliquer à l'aide des représentations des molécules pourquoi elles apparaissent de couleurs différentes.
- Une des molécules est incolore, une autre diffuse le vert et la dernière diffuse le rouge. Associer chaque spectre à une de ces couleurs en vous justifiant.
- Associer chaque spectre à sa molécule en vous justifiant.
- Bonus : Le composé C présente une isomérisation Z/E autour de la double liaison encadrée. Quel est l'isomère représenté ?