Colorants et pigments

Ce sujet comporte quatre parties distinctes autour des colorants et pigments : synthèses, analyses structurales et spectrales, études cinétiques.
Cinq questions pédagogiques [**QP1, QP22, QP23, QP30 et QP31**] nécessitent des développements substantiels et sont comptabilisées pour environ un tiers de la note finale.

Plan

I. **Pigments et colorants au lycée**

II. **Synthèse d'un colorant organique**
II.a. Introduction : quelques colorants organiques et leurs précurseurs
II.b. Analyse du thymol par RMN ^{1}H
II.c. Synthèse de la curcumine

III. **Études cinétiques de réactions impliquant des colorants**
III.a. Réaction de l'érythrosine B avec l'ion hypochlorite
III.b. Étude des propriétés antioxydantes de la curcumine

IV. **Synthèse et caractérisation d'un complexe de titane (III)**
IV.a. L'urée
IV.b. Synthèse d'un complexe titane (III) - urée

ANNEXES

A1. Données générales

A2. Données thermodynamiques

A3. Données spectroscopiques

B1. Extrait du document « Analyse d'une épreuve de physique-chimie » du GRIESP (Groupe de Recherche et d'Innovation pour l'Enseignement des Sciences Physiques)
B2. Partie 2 d'un sujet d'épreuve anticipée de Sciences du baccalauréat des séries L&ES
B3. Curcumine
B4. Extrait du programme spécifique de SCIENCES pour la classe de première des séries ES et L, Bulletin Officiel spécial n°9 du 30 septembre 2010
B5. Extrait du programme de la classe de première S, BO spécial n°9-30 septembre 2010
B6. Extrait de Journal of Chemical Education, vol. 84, n° 3, March 2007 et pictogrammes de sécurité
B7. Extrait de l'article « Synthèse de l'urée » de l'Encyclopaedia Universalis, André Brack

C. Classification périodique des éléments

I. Pigments et colorants au lycée

Les colorants représentent un enjeu économique majeur et ont des applications dans la chimie, la cosmétique, les industries textiles, agroalimentaires, pharmaceutiques... Historiquement, leur synthèse a permis un essor de la chimie organique menant à de nombreuses découvertes pionnières.

QP1 :
En s'appuyant sur le document du GRIESP « analyse d'une épreuve de physique-chimie » fourni en annexe B1, proposer une analyse de la partie 2 du sujet de l'épreuve anticipée de Sciences du baccalauréat des séries L et ES (Amérique du Nord, juin 2015) fournie en annexe B2. Il est demandé, pour chaque question du sujet, de :

- formuler les éléments de réponse de manière à justifier l'analyse présentée ;
- identifier les compétences mobilisées ;
- déterminer le niveau de complexité des questions ;
- évaluer leur niveau de difficulté.

La réponse sera présentée sous la forme d'un tableau.

II. **Synthèse d'un colorant organique**

II.a. Introduction : quelques colorants organiques et leurs précurseurs

Dans cette partie, on s'intéresse à des colorants appartenant à trois familles différentes, la thymolphtaléine, la fluorescéine, l'érythrosine B et la curcumine (figure 1), et à la synthèse de cette dernière. La thymolphtaléine appartient à la famille des triarylméthanes, la fluorescéine et l'érythrosine B à celle des xanthènes et la curcumine à celle des curcuminoïdes. Tous ces colorants sont obtenus à partir de phénols fonctionnalisés.

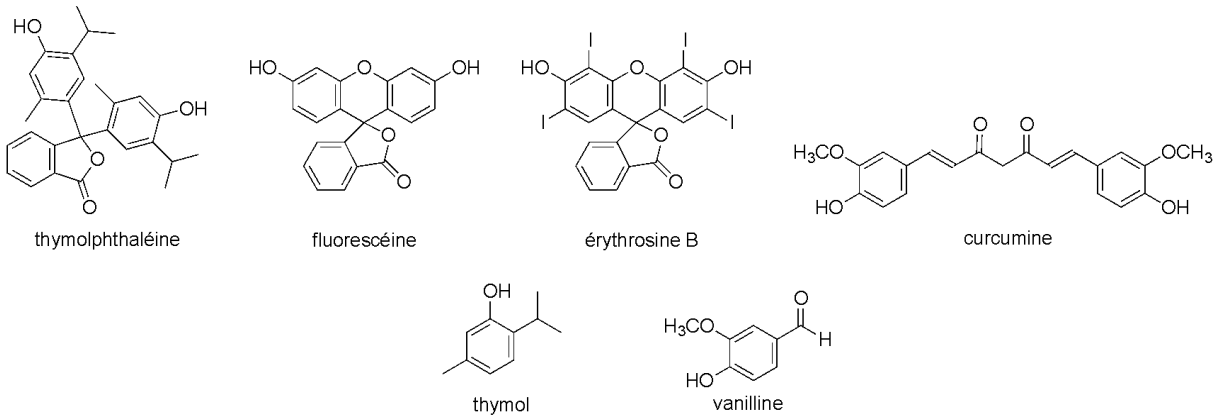


Figure 1 : Colorants et précurseurs.

Q2. Citer deux autres familles de colorants ou pigments organiques.

Le précurseur de synthèse de la thymolphtaléine est le thymol, composé aromatique contenu dans l'huile essentielle du thym.

Q3. Citer un procédé d'extraction d'une huile essentielle pouvant être mis en œuvre dans un laboratoire de lycée. Dessiner et annoter le montage utilisé pour l'extraction.

Q4. Sur quel principe ce procédé repose-t-il ? Sur quel modèle peut-on s'appuyer pour l'expliquer ? L'explication proposée gagnera à s'appuyer sur un tracé qualitatif.

II.b. Analyse du thymol par RMN ^{1}H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton)

Le spectre de RMN ^{1}H du thymol (600 MHz, $CDCl_3$) est représenté sur la figure 2.

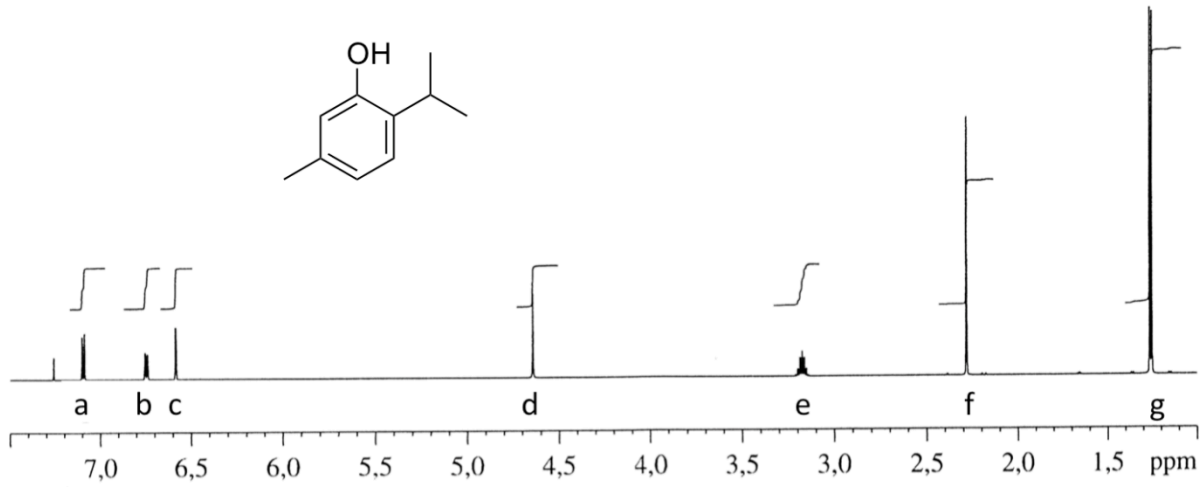


Figure 2 : Spectre de RMN ^{1}H du thymol (600 MHz, $CDCl_3$).

Q5. Préciser quelle est la grandeur représentée en abscisse sur le spectre (figure 2) et rappeler sa définition.

La figure 3 présente les agrandissements des signaux de la figure 2 ; les fréquences sont données par rapport à la référence usuelle.

Q6. Sur la figure 2, le signal **e** est situé à environ 3,2 ppm. Retrouver la valeur précise de cette grandeur en ppm, à partir des données de la figure 3.

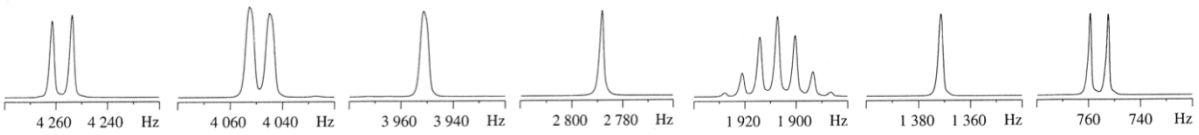


Figure 3 : Agrandissements des signaux du spectre de RMN ^{1}H du thymol (600 MHz, $CDCl_3$).

Q7. Donner les intensités relatives de chaque raie pour le signal **e** étudié à la question **Q6**. Justifier la multiplicité de ce signal.

Q8. Justifier le déblindage plus important du signal **a** par comparaison aux signaux **b** et **c**. On pourra s'aider du modèle de la mésomérie.

Q9. Retranscrire les données du spectre de RMN en remplissant un tableau du type de celui donné ci-dessous. On représentera la molécule de thymol sur la copie en identifiant les atomes ou groupes d'atomes d'hydrogène par la lettre du signal de RMN correspondant.

δ (ppm)	Multiplicité	Nombre de ^{1}H	Attribution

II.c. Synthèse de la curcumine

La synthèse de la curcumine a été décrite par Pabon en 1964 à partir de vanilline et de pentane-2,4-dione.

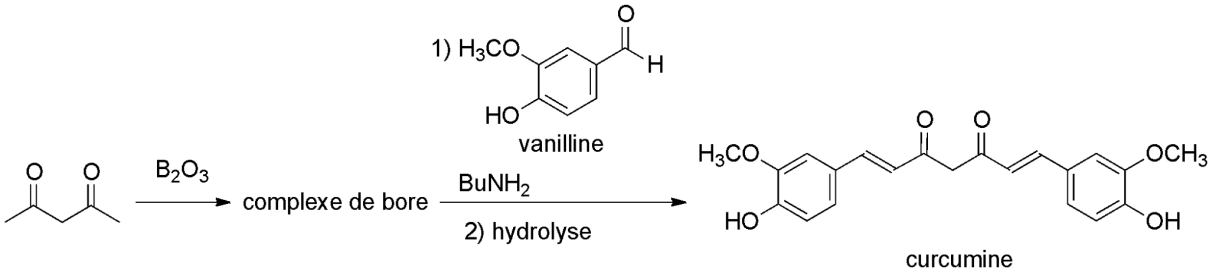


Figure 4 : Synthèse de la curcumine décrite par Pabon.

Q10. Quelles sont les fonctions présentes dans la vanilline ?

Q11. La pentane-2,4-dione est un acide faible appartenant à un couple dont la valeur du pK_a est d'environ 9. Commenter et interpréter cette valeur.

On pourrait envisager de faire réagir directement deux équivalents de vanilline avec la pentane-2,4-dione en milieu basique mais la synthèse n'est pas très efficace et la curcumine n'est pas très stable en milieu basique.

Q12. Quel serait le produit organique majoritaire obtenu en milieu basique par réaction de deux équivalents de benzaldéhyde et d'un équivalent de propanone ? Justifier.

Q13. Quel est le nom de cette transformation ?

Q14. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

Q15. Discuter de l'efficacité de la synthèse directe de la curcumine par réaction de la vanilline et de la pentane-2,4-dione en milieu basique selon les conditions expérimentales envisagées.

Pour la synthèse de la curcumine, il est préférable de commencer par protéger le groupe méthylène de la pentane-2,4-dione par action de B_2O_3. Un complexe chargé positivement constitué de deux molécules déprotonées de pentane-2,4-dione et de bore se forme, le contre-ion étant l'anion dihydrogénoborate $H_2BO_3^-$.

Q16. Exploiter ces informations pour en déduire l'équation de la réaction entre l'anhydride borique B_2O_3 et la pentane-2,4-dione.

Q17. Expliquer pourquoi on parle de « protéger le groupe méthylène ».

Q18. On fait alors réagir la vanilline sur ce complexe en présence de butylamine. Quel est le rôle de cette dernière ?

Q19. La curcumine est obtenue dans ces conditions sous la forme d'un complexe avec le bore, qui peut être hydrolysé soit en milieu acide, soit en milieu basique. Dans quel milieu est-il préférable de réaliser cette hydrolyse afin d'optimiser le rendement de la synthèse ?

La curcumine existe sous deux formes, dont les proportions peuvent être déterminées par spectroscopie de RMN. La forme majoritaire est différente de celle représentée sur la figure 4.

Q20. Donner la formule topologique de cette forme majoritaire et proposer une explication.

Q21. Le bore est un hétéro-élément assez fréquemment utilisé en chimie organique. Citer une autre réaction de chimie organique faisant intervenir le bore et présenter son ou ses intérêts en stratégie de synthèse.

QP22 : En s'appuyant sur un ou plusieurs documents de l'épreuve de Sciences fournie en annexe B2 et les données sur la curcumine fournies en annexe B3, concevoir un exercice à destination d'une classe de première S permettant d'évaluer trois notions de la partie « matières colorées » du programme de physique-chimie de cette classe, figurant en annexe B5. Dans sa proposition d'exercice, le candidat précisera les documents fournis aux élèves, qui pourront être ceux pris dans le sujet de l'épreuve de sciences ou dans les données sur la curcumine ou ceux qu'il aura créés.
On veillera pour répondre à cette question à ce que l'exercice proposé fasse appel :

- à au moins trois compétences de la démarche scientifique,
- à des tâches de différents niveaux de difficulté,
- à une question demandant la résolution d'une tâche complexe.

III. **Études cinétiques de réactions impliquant des colorants**

III.a. Réaction de l'érythrosine B avec l'ion hypochlorite

QP23 : En classe de Terminale S, un professeur souhaite illustrer la notion suivante du programme : « Évolution d'une quantité de matière au cours du temps ». Pour cela, l'enseignant a choisi un mode opératoire de suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B par les ions hypochlorite et il a recueilli des informations sur les produits utilisés. Il s'est appuyé sur un article du *Journal of Chemical Education* de mars 2007, dont on fournit un extrait en annexe B6. Le professeur souhaite adapter cette expérience au niveau Terminale S pour l'utiliser en travaux pratiques avec les élèves.

- **a.** Établir une liste précise des produits, des solutions et du matériel à demander au personnel de laboratoire pour tester la manipulation.
- **b.** Préciser et justifier les consignes de sécurité à respecter pour conduire cette expérience.

III.b. Étude des propriétés anti-oxydantes de la curcumine

La curcumine (ArOH) (λ_{max} = 423 nm, ε_{423} = 55000 L.mol^{-1}.cm^{-1}, ε_{517} = 0 L.mol^{-1}.cm^{-1}) présente des propriétés anti-oxydantes reconnues. Elle peut piéger des radicaux comme le radical dpph· (dpph = 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle). La connaissance de la structure du radical dpph· n'est pas nécessaire pour répondre aux questions de cette partie. Le mécanisme proposé par G. Litwinienko et K.U. Ingold en 2004 implique soit un transfert d'atome d'hydrogène (HAT) au niveau d'un groupe phénol périphérique, soit une déprotonation suivie d'un transfert d'électron (SPLET) au niveau du groupe dicétone central (Figure 5). Ces processus ont été étudiés en suivant la décroissance de la concentration en radical dpph· par enregistrement de l'absorbance à 517 nm (pour le radical dpph·, ε_{517} = 50000 L.mol^{-1}.cm^{-1}).

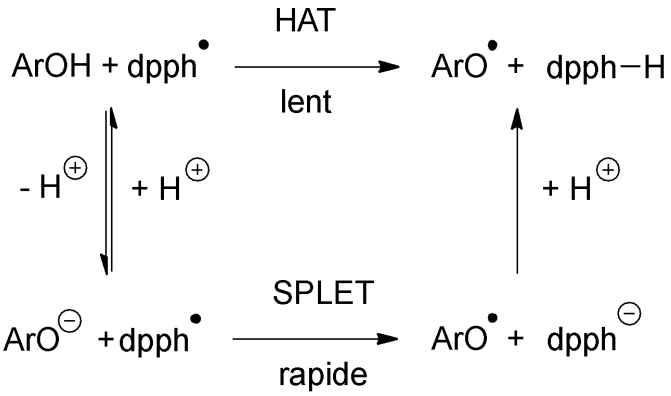


Figure 5 : Mécanisme de réaction de la curcumine avec le radical dpph·.

Voici un extrait de l'article décrivant les résultats de leurs recherches (*J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5888).

« Dans le méthanol, la réaction entre la curcumine et le radical dpph· se traduit par une décroissance initialement très rapide de la concentration en radical dpph·, suivie par un processus beaucoup plus lent (figure 6a). Des résultats similaires sont obtenus dans l'éthanol. Dans le méthanol comme dans l'éthanol, l'addition d'une faible quantité d'acide éthanoïque (5 mmol.L^{-1}) suffit pour diminuer de

façon spectaculaire la vitesse de la réaction et la décroissance de la concentration en radical dpph· suit alors une cinétique de pseudo-premier ordre (figure 6b pour la réaction ayant pour solvant le méthanol acidifié). Pour de plus grandes concentrations en acide éthanoïque, les constantes de vitesse pour les réactions d'ordre 2 dans ces deux solvants diminuent progressivement jusqu'à atteindre une valeur limite, correspondant à une concentration en acide éthanoïque supérieure à 1 mol.L^{-1} (voir tableau 1). Dans le 1,4-dioxane, la constante de vitesse est inchangée par l'ajout d'acide éthanoïque. »

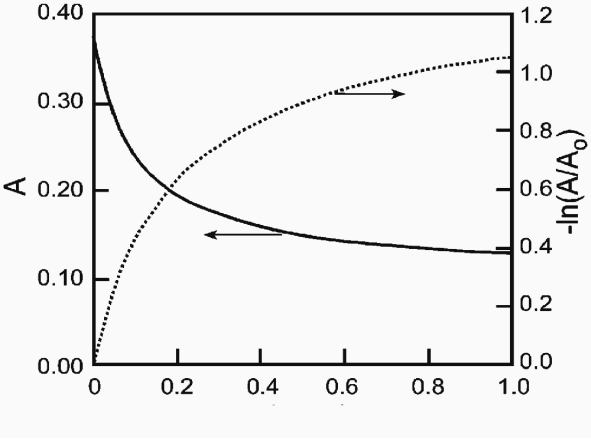


Figure 6a

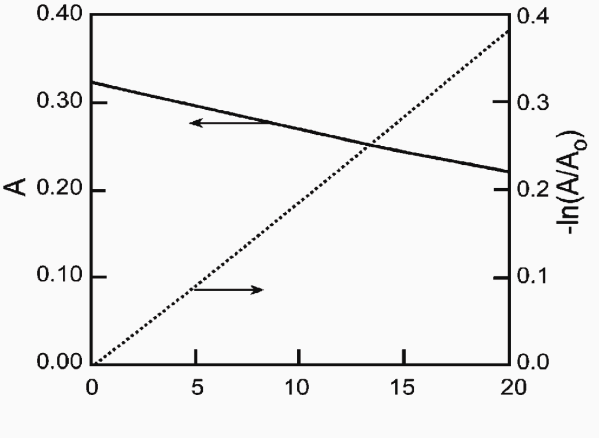


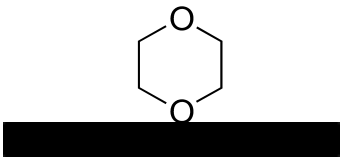
Figure 6b

Figure 6 : Suivi cinétique de la décroissance en radical dpph· (3 µmol.L^{-1}) lors de la réaction avec une solution de curcumine (0,37 mmol.L^{-1}) dans le méthanol, en l'absence (figure 6a, à gauche) et en présence (figure 6b, à droite) d'acide éthanoïque (5 mmol.L^{-1}).
A = absorbance, A_0 = absorbance à t = 0 s. Les courbes en traits pleins se réfèrent à l'ordonnée de gauche, celles en traits pointillés à l'ordonnée de droite.

Solvant	Constante diélectrique ε_r	[CH_3CO_2H] (mmol.L^{-1})	k (L.mol^{-1}.s^{-1})
1,4-dioxane	2,21	0	1,4
1,4-dioxane	2,21	10	1,4
méthanol	32,63	0	16000
méthanol	32,63	5	72
méthanol	32,63	10	47
méthanol	32,63	50	18
méthanol	32,63	100	11
méthanol	32,63	1000	3,6
éthanol	24,30	0	9800
éthanol	24,30	5	59
éthanol	24,30	10	48
éthanol	24,30	50	9,2
éthanol	24,30	100	6,3
éthanol	24,30	1000	2,8

Tableau 1 : Constante cinétique de réaction k pour la réaction entre le radical dpph· et la curcumine dans divers solvants, éventuellement acidifiés.

Q24. Quelles sont les caractéristiques respectives des trois solvants utilisés : méthanol, éthanol et 1,4-dioxane ? On rappelle ci-dessous la structure du 1,4-dioxane.



Q25. Quelle est la voie majoritaire (HAT ou SPELT) en présence d'acide éthanoïque ?

Q26. Que signifie l'expression pseudo-premier ordre ? Les conditions de pseudo-premier ordre sont-elles vérifiées dans l'expérience décrite dans la figure 6 ?

Q27. Définir la constante de vitesse apparente dans le cas de l'expérience dont les résultats correspondent à la courbe de la figure 6b et déterminer sa valeur.

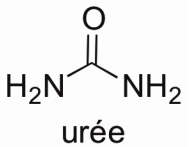
Q28. Quelle(s) expérience(s) complémentaire(s) faudrait-il réaliser pour déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à la curcumine et la valeur de la constante de vitesse ? Détailler le traitement des données à réaliser pour déterminer la valeur de ces deux grandeurs.

Q29. Interpréter les résultats obtenus dans les différents solvants en absence d'acide éthanoïque. En particulier, pourquoi est-il utile d'étudier la réaction dans le 1,4-dioxane ? À quoi sert l'ajout d'acide ?

IV. **Synthèse et caractérisation d'un complexe de titane (III)**

Les complexes de métaux de transition sont souvent colorés, et la palette des couleurs est tellement variée que de nombreux complexes de métaux de transition servent de pigments depuis l'Antiquité. Dans cette partie, nous nous proposons d'analyser la synthèse d'un complexe de titane à partir d'urée et d'étudier ses propriétés en tant qu'espèce colorée.

IV.a. L'urée



urée

QP30. La synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler en 1828 marque une rupture dans l'histoire de la chimie (voir document « synthèse de l'urée » en annexe B7). Rédiger un court paragraphe (20 lignes maximum) qui montre l'intérêt de s'appuyer sur l'histoire des sciences dans les activités proposées aux élèves en chimie. Le paragraphe contiendra deux exemples qui pourraient être utilisés pour illustrer des parties des programmes de collège ou de lycée.

QP31. En classe de troisième, dans le cadre de l'Enseignement Pratique Interdisciplinaire « Sciences, technologie et société », des élèves ont travaillé sur la problématique « naturel ou artificiel ». Pour apporter des éléments de réponse à cette problématique, deux groupes de trois élèves ont préparé un exposé sur la synthèse d'une espèce chimique existant dans la nature. Le premier groupe a travaillé sur l'arôme de banane, le second sur l'urée. En classe, chaque groupe présente son travail pendant 10 minutes. Le professeur souhaite que l'évaluation de ces deux groupes soit conduite par les élèves de la classe. Pour cela, lors de la séance précédente, il a construit avec eux un cahier des charges précisant plusieurs critères de réussite portant sur la forme et le fond d'un exposé.
Proposer un tel cahier des charges qui permettra aux élèves d'évaluer la compétence « communiquer » lors des présentations des différents groupes.

IV.b. Synthèse d'un complexe titane (III) - urée

Protocole expérimental :
Sous une hotte, 1,0 g de chlorure de titane (III) anhydre est ajouté à une solution aqueuse d'urée (6,2 g, 7 mL d'eau). La solution prend une coloration bleue et s'échauffe. Cette solution est filtrée à chaud pour éliminer un solide blanc. Le filtrat est ajouté à une solution aqueuse préparée préalablement en chauffant légèrement 12,5 g d'iodure de potassium dans 7 mL d'eau. Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C. Après essorage et séchage sur verre fritté, on obtient 3,9 g de solide bleu monocristallin, constitué du composé **C** (ion complexe et contre-ions).

Afin de déterminer la formule brute et développée du complexe du titane formé, des analyses spectroscopiques (UV-visible, infrarouge) sont effectuées.

Les spectres UV-visible, enregistrés avec une cuve de 1 cm de longueur, de trois solutions de concentration 50 mmol.L^{-1} en élément titane, préparées par dissolution de 986 mg du solide bleu obtenu, respectivement dans 25 mL d'eau (solution S_1, rose), 25 mL d'une solution d'iodure de potassium saturée (solution S_2, rose) et 25 mL de solution d'urée saturée (solution S_3, bleue), sont représentés sur la figure 7.

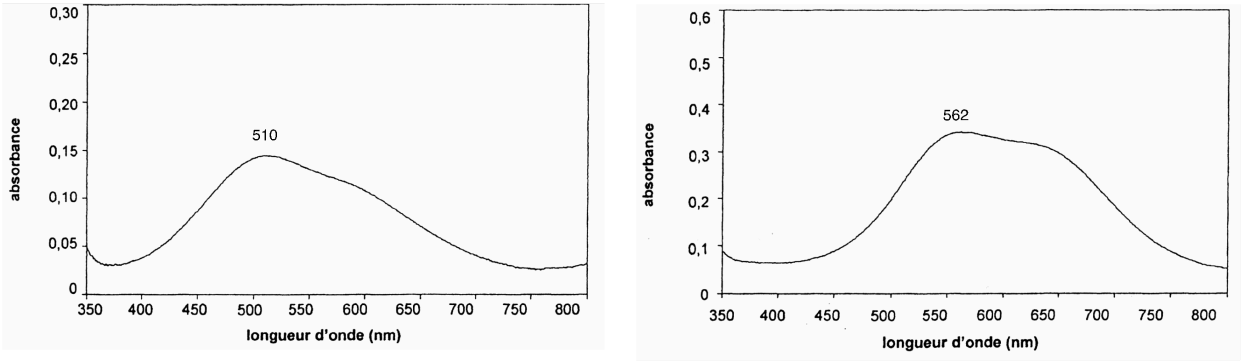


Figure 7 : Spectres UV-visible des solutions S_1 et S_2 (gauche) et de la solution S_3 (droite).

Q32. Déduire de ces données la nature et le nombre de ligands présents dans la sphère de coordination du titane dans le composé **C**.

Q33. Écrire l'équation de la réaction entre l'urée et le chlorure de titane (III).

Q34. Quel est le rôle des ions iodure ? Pourquoi est-il important que la solution d'iodure de potassium soit fraîchement préparée ?

Q35. Donner la formule du composé **C**.

Q36. Calculer le rendement de cette synthèse.

Q37. Quelle est la nature du produit blanc éliminé lors de la filtration à chaud ? Expliquer sa formation. Donner un exemple d'utilisation de ce composé.

Le complexe formé étudié ici est, en première approximation, de symétrie octaédrique.
Q38. Le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) fourni ci-dessous s'obtient à partir de deux fragments. Préciser quels sont les deux fragments considérés.

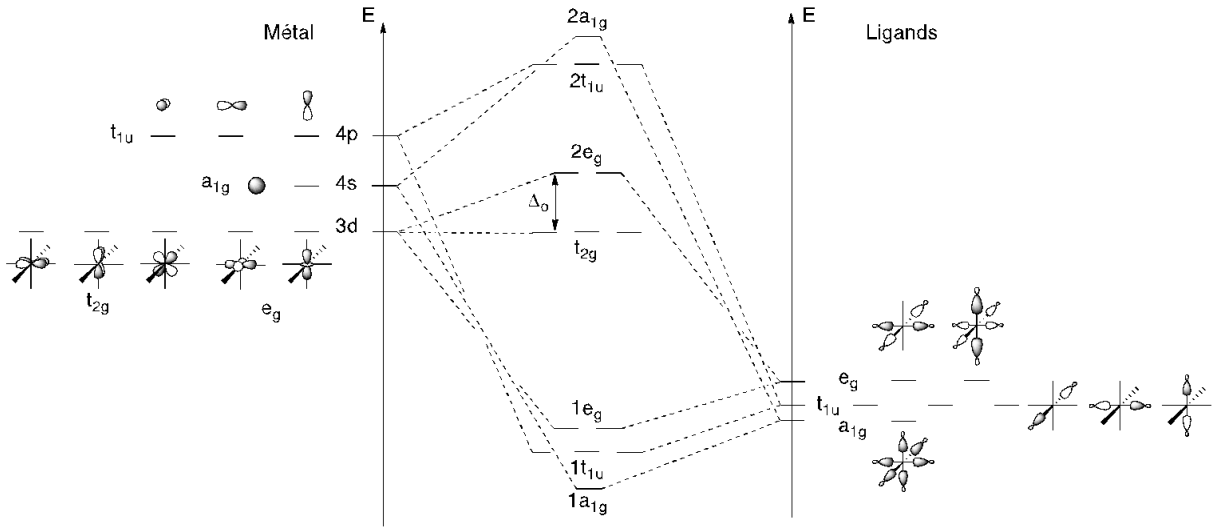


Figure 8 : Diagramme d'OM d'un complexe de symétrie octaédrique.

Q39. Expliquer pourquoi les orbitales e_g du métal interagissent avec des orbitales de fragment alors que les orbitales t_{2g} n'interagissent avec aucune. On pourra raisonner par exemple sur les orbitales dz^2 et dyz.

Q40. Quelle est la configuration électronique de l'ion libre Ti^{3+} ?

Q41. Quelle est la configuration électronique du complexe de titane (III) étudié ?

Q42. Interpréter le spectre visible de la solution S_3 et expliquer sa couleur.

Q43. Estimer la valeur du coefficient d'absorption molaire à 562 nm du complexe de titane (III) étudié. Commenter.

Q44. Le paramètre Δ_O correspond à l'écart entre les orbitales t_{2g} et e_g (Figure 8). Déterminer la valeur du paramètre Δ_O pour les complexes des différentes solutions S_1, S_2 et S_3. On précisera la nature de ces complexes.

Q45. Interpréter l'instabilité dans l'eau du complexe présent dans le composé **C**.

Q46. Expliquer comment sont modifiés les niveaux d'énergie du bloc d si deux ligands sont rapprochés du centre métallique selon l'axe z.

Q47. La bande observée sur la courbe de droite de la figure 7 présente un épaulement. Proposer une interprétation.

Les données des spectres infrarouge de l'urée et du complexe présent dans le composé **C** sont rassemblées dans le tableau 2.

Urée σ (cm^{-1})	Complexe σ (cm^{-1})	Attribution
3200-3500 F (3 bandes)	3200-3500 F (3 bandes)	
1680 F	1556 F	
1626 F	1632 F	
1465 F	1498 m	Élongation C-N
1154 m	1148 m	*Déformation* NH_2
1005 f	1031 f	Élongation C-N

Tableau 2 : Données infrarouge de l'urée et du complexe étudié (F : fort ; m : moyen ; f : faible).

Q48. Attribuer les bandes observées entre 4000 et 1600 cm^{-1} pour l'urée.

Q49. Écrire toutes les formes mésomères de l'urée.

Q50. Quelles sont les modifications dues à la complexation avec le titane qui sont observées en infrarouge ?

Q51. Conclure sur le mode de coordination de l'urée en interprétant ces modifications. Pouvait-on prévoir ce mode de coordination ?

ANNEXES

A1. Données générales

A2. Données thermodynamiques

A3. Données spectroscopiques

B1. Extrait du document « Analyse d'une épreuve de physique-chimie » du GRIESP (Groupe de Recherche et d'Innovation pour l'Enseignement des Sciences Physiques)
B2. Partie 2 d'un sujet d'épreuve anticipée de Sciences du baccalauréat des séries L&ES
B3. Curcumine
B4. Extrait du programme spécifique de SCIENCES pour la classe de première des séries ES et L, Bulletin Officiel spécial n°9 du 30 septembre 2010
B5. Extrait du programme de la classe de première S, BO spécial n°9-30 septembre 2010
B6. Extrait de Journal of Chemical Education, vol. 84, n° 3, March 2007 et pictogrammes de sécurité
B7. Extrait de l'article « Synthèse de l'urée » de l'Encyclopaedia Universalis, André Brack

C. Classification périodique des éléments

A1. Données générales

Constante d'Avogadro	$N_a = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
Constante de Planck	$h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3{,}0.10^{8}$ m.s^{-1}
Charge élémentaire	$e = 1{,}6.10^{-19}$ C

A2. Données thermodynamiques

Constantes d'acidité à 298 K

pK_a ($BuNH_3^+$/ $BuNH_2$) = 10,6

pK_a ($CH_3(C{=}O)CH_3$/ $CH_3(C{=}O)CH_2^-$) = 19,2

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K, pH = 0 :

$E_1°$ (O_2/H_2O) = 1,23 V

$E_2°$ (I_3^-/I^-) = 0,54 V

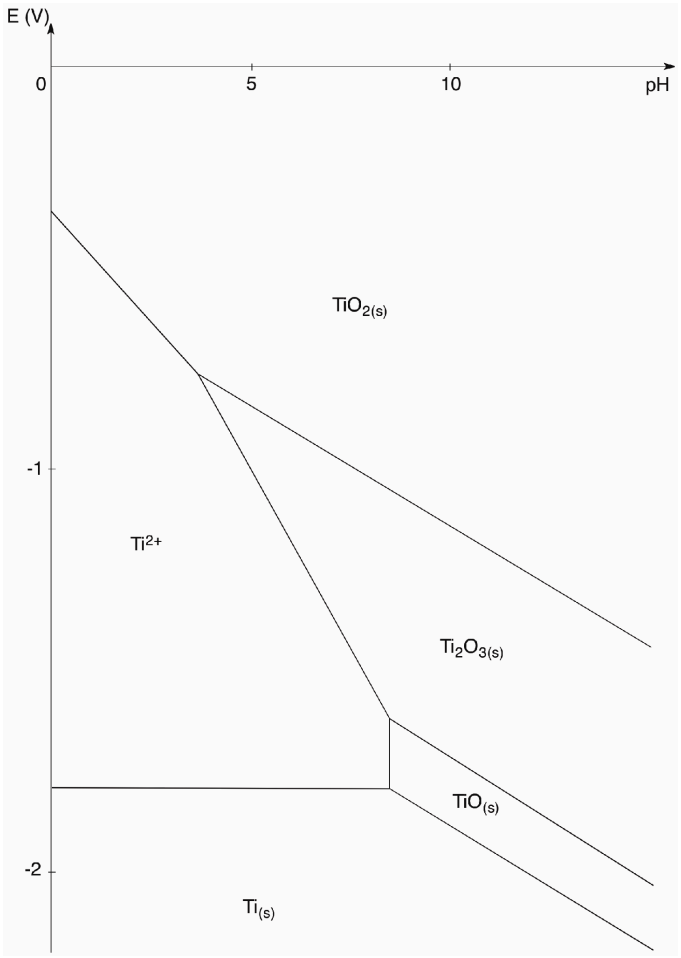
$E_3°$ (H^+/H_2) = 0,00 V

Solubilités dans l'eau à différentes températures :

*s*urée(273 K) = 670 g.L^{-1} ; *s*urée(293 K) = 1080 g.L^{-1} ; *s*urée(333 K) = 2460 g.L^{-1}

sTiO_2(298 K) = $1{,}57.10^{-5}$ g.L^{-1}

Diagramme potentiel-pH du titane pour une concentration totale en titane égale à $1{,}0.10^{-6}$ mol.L^{-1} à 298 K



A3. Données spectroscopiques

Table de déplacements chimiques en spectroscopie de RMN ^1H

δ (ppm)	**Types de protons**
0,8-1,0	R-CH_3
1,2-1,4	R-CH_2-R'
1,4-1,7	R_3-CH
2,0-3,5	C≡C-H, Z-CH avec Z : N, C=O ou Br
2,0-2,5	Ar-CH_3
2,3-2,8	Ar-CH_2-R
3,5-4,5	X-CH avec X : Cl, F ou O
4,5-7,5	C=C-H
6,5-8,0	Caromatique-H
9,0-10,0	H-C=O
9,5-14,0	HO-C=O
0,5-16,0	R-XH avec X : O, N ou S Variable selon température, solvant, concentration

Table de nombres d'onde en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
≡C-H	Élongation	≈ 3300	m ou f
=C-H	Élongation	3030-3100	m
$C_{aromatique}$-H	Élongation	3000-3100	m
C-H	Élongation	2850-2970	F
$C_{aldéhyde}$-H	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitrile	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde ou cétone	Élongation	1700-1740	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de $-NO_2$) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	F ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine	*Déformation*	1560-1640	F ou m
N-H amide	*Déformation*	1515-1650	F ou m : 1 ou plusieurs bandes
C-H (	*Déformation*	1430-1470	F
C-H (CH_3)	*Déformation*	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	*Déformation*	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C-O-C (étheroxyde)	Élongation	1070-1150	F
C-OH (alcool)	Élongation	1010-1200	
C-O (ester) C-O-C (anhydride)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C-H de –HC=C-H (*E*) (*Z*)	*Déformation*	960-970 670-730	F m
$C_{aromatique}$-H monosubstitué	*Déformation*	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{aromatique}$-H o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	*Déformation* *Déformation* *Déformation*	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
$C_{aromatique}$-H 1,2,3-trisubstitué 1,2,4-trisubstitué 1,3,5-trisubstitué	*Déformation* *Déformation* *Déformation*	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C-Cl	Élongation	600-800	F
C-Br	Élongation	500-750	F

C-I	Élongation	≈ 500	F

<u>B1. Extrait du document « Analyse d'une épreuve de physique-chimie » du GRIESP</u> (Groupe de Recherche et d'Innovation pour l'Enseignement des Sciences Physiques)

Analyse des différentes tâches proposées aux élèves dans une évaluation

Les critères proposés sont au nombre de quatre : les compétences mobilisées, la complexité, la difficulté et le registre de la réponse attendue. *(Seuls les trois premiers sont pris en compte dans le sujet de l'épreuve)*

a. **Les compétences de la démarche scientifique mobilisées dans une tâche**

Compétences	**Exemples de capacités mobilisables**
Connaître (RCO)	Restituer une connaissance
S'approprier (APP)	Extraire l'information utile sur des supports variés Mobiliser ses connaissances Identifier un problème, le formuler
Analyser (ANA)	Organiser et exploiter ses connaissances ou les informations extraites Formuler une hypothèse Justifier ou proposer un protocole Identifier les paramètres influençant un phénomène Proposer un modèle Évaluer des ordres de grandeurs
Réaliser (REA)	Écrire un résultat de façon adaptée Effectuer des procédures courantes: calculs littéraux ou numériques, tracer un graphique, faire un schéma, faire une analyse dimensionnelle… Utiliser un modèle théorique
Valider (VAL)	Faire preuve d'esprit critique Discuter de la validité d'un résultat, d'une information, d'une hypothèse, d'une propriété, d'une loi, d'un modèle… Interpréter les résultats, les mesures, rechercher les sources d'erreur
Communiquer (COM)	Rédiger une explication, une réponse, une argumentation ou une synthèse. Décrire une observation, la démarche suivie … Utiliser un vocabulaire scientifique adapté et rigoureux (vocabulaire de la discipline, de la métrologie…). Présenter les résultats de manière adaptée (unités, chiffres significatifs, incertitudes …)

Dans l'analyse de chaque question, il convient d'identifier la(es) compétence(s) mobilisée(s) parmi les cinq compétences de la démarche scientifique, s'ajoute à cela la restitution des connaissances.

b. **La complexité d'une tâche**

Une tâche simple ne mobilise qu'une capacité et permet de vérifier l'acquisition de savoir-faire ou de procédures. Il s'agit d'une opération classique régulièrement pratiquée durant la formation. La restitution de connaissance fait aussi partie de ce qui sera communément appelé tâche simple.
La tâche complexe est une tâche dont la résolution amène l'élève à utiliser, en les articulant, des ressources internes (culture, capacités, connaissances, etc.) et externes (documents, aides méthodologiques, protocoles, notices, recherche Internet, etc.) et ne correspond pas à l'application d'une procédure automatisée.
Une tâche complexe est une tâche mettant en œuvre une combinaison de plusieurs procédures simples, automatisées, connues. Pour l'élève, elle nécessite l'élaboration d'une stratégie. Chaque élève peut adopter une démarche personnelle de résolution pour réaliser la tâche.
Pour chaque question, il sera établi le caractère simple ou complexe de la tâche demandée aux élèves.

c. **Les différents niveaux de difficulté d'une tâche**

Il est possible de classer le niveau de difficulté d'une tâche à l'aide d'une échelle ordinale à 4 niveaux ; échelle dont la description des niveaux est donnée ci-dessous :
- **niveau 1 :** raisonnement quasi inexistant (extraction simple d'information par exemple) ;
- **niveau 2 :** raisonnement peu élaboré (application directe d'une loi, etc.) ;
- **niveau 3 :** raisonnement moyennement élaboré (raisonnement à étapes avec une place modérée du formalisme dédié) ;
- **niveau 4 :** raisonnement élaboré (raisonnement avec de nombreux paramètres, éventuellement formalisme dédié).

B2. Partie 2 d'un sujet d'épreuve anticipée de Sciences du baccalauréat des séries L&ES

Baccalauréat général, session 2015, épreuve anticipée de sciences, séries ES et L, Amérique du Nord

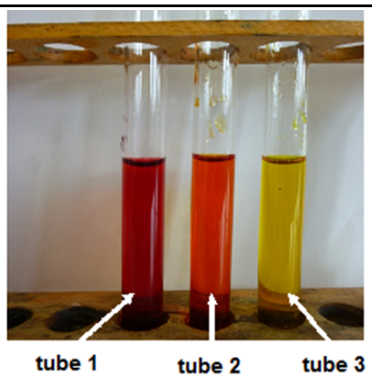
PARTIE 2 : « REPRESENTATION VISUELLE » (6 POINTS)

Document 1 : les ocres, une belle palette de couleurs
La goethite, de couleur jaune, est de l'oxyde de fer hydraté (FeOOH). L'hématite, de couleur rouge, est de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3).
La déshydratation de la goethite par chauffage conduit à l'hématite. La température de chauffage de la goethite doit atteindre 950°C pour la transformation complète en hématite, mais à des températures inférieures, la transformation partielle conduit à une gamme de couleurs s'étendant de l'orangé au rouge sombre.
Les ocres ont l'avantage d'offrir des couleurs à la fois chaudes et délicates ; elles possèdent une bonne résistance à la lumière et à l'humidité, et donc aussi une excellente tenue dans le temps.
D'après La chimie crée sa couleur…sur la palette du peintre. Bernard VALEUR

Document 2 : le curcuma
Le "curcuma" est une plante herbacée vivace, à rhizome, originaire du sud de l'Asie. Il est principalement cultivé en Inde et est connu en Occident depuis l'Antiquité.
Le rhizome est bouilli, débarrassé de sa peau, séché au soleil, puis réduit en une poudre jaune-orangée dénommée curcumine.
Elle entre dans la composition d'autres épices, notamment le curry.

Elle est aussi utilisée comme teinture jaune-orangé.

Au laboratoire, Paul a pris de la poudre de curry et a extrait la curcumine qui lui donne sa couleur jaune. Comme la curcumine est insoluble dans l'eau, il l'a extraite en agitant de la poudre de curry dans l'éthanol puis il a filtré ; la solution qu'il a obtenue est translucide, de couleur orange (tube témoin).
Paul a réalisé, sur la solution obtenue, les expériences dont les résultats sont donnés ci-après :

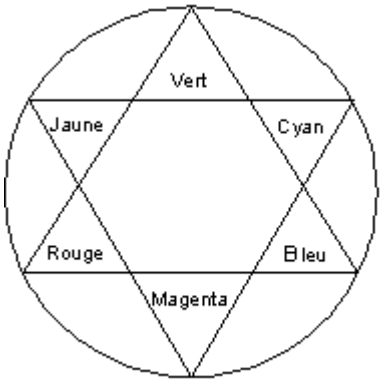


Tube 1 (couleur rouge) : ajout de soude, milieu basique pH>8

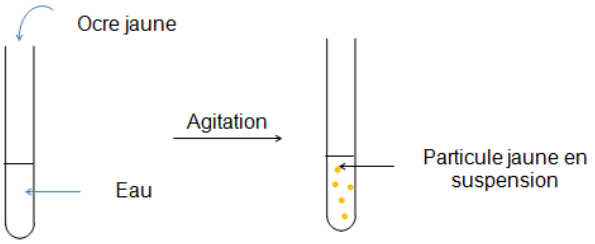
Tube 2 (couleur orange) : tube témoin, pH = 7

Tube 3 (couleur jaune) : ajout d'acide chlorhydrique, milieu acide pH< 6

Document 3 : le cercle chromatique

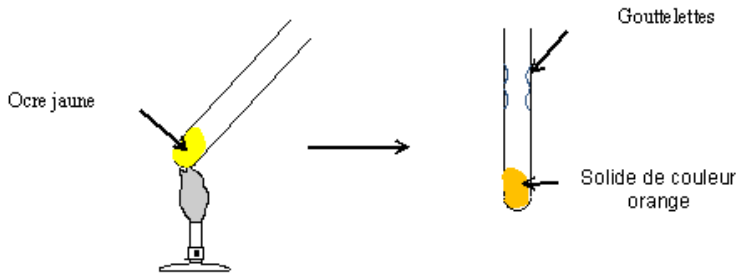


Question 1 : Paul réalise au laboratoire l'expérience 1 ci-dessous.



D'après cette expérience, l'ocre est-il un pigment ou un colorant ? Expliquer.

Question 2 : Paul réalise au laboratoire l'expérience 2 ci-dessous.



a- À l'aide des documents, expliquer de quoi sont constituées les gouttelettes visibles sur les parois du tube à essais.
b- Expliquer comment Paul aurait pu obtenir un ocre rouge.

Question 3 : l'ocre jaune absorbe principalement une lumière colorée.
Parmi les quatre lumières colorées citées ci-dessous, quelle est celle qui est principalement absorbée ?
rouge verte bleue jaune.

Question 4 : en Inde, les teinturiers sur coton teignent avec du curcuma dans une solution basique de carbonate de sodium et nuancent ensuite dans un bain au jus de citron (milieu acide).
Expliquer cette méthode.

Question 5 : à travers les réponses précédentes et les documents, citer les quatre facteurs permettant de modifier la couleur d'une matière colorante.

B3. Curcumine

Poudre jaune orangé
Formule brute : $C_{21}H_{20}O_8$
Masse molaire : 368 $g.mol^{-1}$
Température de fusion : 183°C
Formule semi-développée : cf. figure 1, partie II.a.

λ_{max} = 423 nm, ε_{423} = 55000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

B4. Extrait du programme spécifique de SCIENCES pour la classe de première des séries ES et L, Bulletin Officiel spécial n° 9 du 30 septembre 2010

Couleurs et arts Colorants et pigments. Approche historique. Influence d'un ou plusieurs paramètres sur la couleur de certaines espèces chimiques. Synthèse soustractive ; synthèse additive. Application à la peinture et à l'impression couleur. ***Acquis du collège*** *: lumière blanche composée de lumières colorées, couleur d'un objet synthèse additive, synthèse d'une espèce chimique.*	Rechercher et exploiter des informations portant sur les pigments, les colorants et leur utilisation dans le domaine des arts. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la présence de différents colorants dans un mélange. Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur la couleur d'espèces chimiques. Distinguer synthèses soustractive et additive. Exploiter un cercle chromatique. Interpréter la couleur d'un mélange obtenu à partir de matières colorées.

B5. Extrait du programme de la classe de première S, Bulletin Officiel spécial n° 9 du 30 septembre 2010

Matières colorées	
Notions et contenus	**Compétences attendues**
Synthèse soustractive. Colorants, pigments ; extraction et synthèse. Réaction chimique : réactif limitant, stœchiométrie, notion d'avancement. Dosage de solutions colorées par étalonnage. Loi de Beer-Lambert.	Interpréter la couleur d'un mélange obtenu à partir de matières colorées. *Pratiquer une démarche expérimentale mettant en œuvre une extraction, une synthèse, une chromatographie.* Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique. Interpréter en fonction des conditions initiales la couleur à l'état final d'une solution siège d'une réaction chimique mettant en jeu un réactif ou un produit coloré. *Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée à partir d'une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert.*
Molécules organiques colorées : structures moléculaires, molécules à liaisons conjuguées. Indicateurs colorés. Liaison covalente. Formules de Lewis ; géométrie des molécules. Rôle des doublets non liants. Isomérie *Z/E*.	Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H. Reconnaître si deux doubles liaisons sont en position conjuguée dans une chaîne carbonée. Établir un lien entre la structure moléculaire et le caractère coloré ou non coloré d'une molécule. *Repérer expérimentalement des paramètres influençant la couleur d'une substance (pH, solvant, etc.).* Décrire à l'aide des règles du « duet » et de l'octet les liaisons que peut établir un atome (C, N, O, H) avec les atomes voisins. Interpréter la représentation de Lewis de quelques molécules simples. Mettre en relation la formule de Lewis et la géométrie de quelques molécules simples. Prévoir si une molécule présente une isomérie *Z/E*. Savoir que l'isomérisation photochimique d'une double liaison est à l'origine du processus de la vision. *Mettre en œuvre le protocole d'une réaction photochimique.* *Utiliser des modèles moléculaires et des logiciels de modélisation.*

	Recueillir et exploiter des informations sur les colorants, leur utilisation dans différents domaines, et les méthodes de détermination des structures (molécules photochromes, indicateurs colorés, peintures, etc.).

B6. Extrait de *Journal of Chemical Education*, vol. 84, n° 3, March 2007 et pictogrammes de sécurité

***Journal of Chemical Education,* vol. 84, n° 3, March 2007**

Because the reaction time for mixtures of bleach* and dilute dye* solution are short (5–15 min), pairs of students find it easier to record precise time and absorbance measurements than do students working independently. The large number of trials* possible in a lab period provides more than enough data for both students to be involved in the data analysis.
Starting with the solid (~0.30 g), students prepare 100 mL of a standard solution of dye (erythrosin B, M = 879.9 g.mol^{-1}). Using volumetric flasks* and pipets, the students then use a serial dilution procedure, which they develop or are given, to obtain a solution with a concentration approximately 1.7x10^{-5} M. After measuring the absorbance of the solution (it should be in the 0.4–0.6 range), they calculate a value for the molar absorptivity of the dye. Fresh 6.0 % or 6.15 % household bleach*, which is 0.81 M or 0.83 M sodium hypochlorite, serves as the oxidizing agent.
We recommend that students design a procedure varying first the concentration of the dye and then the bleach so that they have redundant data to determine the exponents in the rate law. A typical set of experimental conditions for erythrosin B is given in Table 1.

Table 1. Typical Experimental Conditions for Reaction of erythrosine B with bleach

Trial	Dye Solution / mL	Water / mL	Bleach / mL
1	2	3	1
2	2	2	2
3	4	1	1
4	2	1	3
5	3	2	1
6	5	0	1

The reactions are carried* out in 13×100-mm disposable borosilicate-glass culture tubes, which serve as cuvettes in the spectrophotometers. The water and dye solutions are mixed in the tube. Timing begins when the prescribed quantity of bleach solution is added directly and forcefully* into the tube using a 1-mL or 5-mL syringe*. The tube is immediately put into the spectrophotometer and absorbance-time measurements are taken for 15 minutes or until the absorbance is less than 0.01.

Glossaire :

bleach : eau de javel
dye : colorant
trial : essai
volumetric flask : fiole jaugée
household bleach : eau de Javel commerciale
to carry out : réaliser
forcefully : énergiquement
syringe : seringue

Pictogrammes

Nom	Pictogrammes de sécurité
érythrosine B	
Eau de Javel commerciale	 

B7. Extrait de l'article « Synthèse de l'urée » de l'Encyclopaedia Universalis, André Brack

Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 1er septembre 2015.
http://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-de-l-uree

« En 1828, le jeune chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882) réussit à obtenir de l'urée, une molécule « organique », terme qui, à l'époque, définissait une molécule produite par le monde vivant (ici, le monde animal). […] Avant cette expérience, on considérait que les molécules « organiques » ne pouvaient provenir que de constituants ou de dérivés d'organismes vivants habités par la « force vitale ». En réussissant cette synthèse de l'urée, Wöhler remet en cause l'existence même de la force vitale qui, pense-t-on alors, différencie le monde vivant du monde minéral. Il démontre également que la chimie minérale et la chimie « organique » sont liées et ouvre le champ de cette dernière, dont le domaine fut élargi à partir de 1840 à l'étude de tous les composés carbonés dans lesquels le carbone est associé *a minima* à de l'hydrogène. »

C. Classification périodique des éléments

A : nombre de masse isotope majoritaire
Z : numero atomique

M : masse atomique en g.mol^{-1}

$^{A}_{Z}X$
Nom
M

$^{1}_{1}H$ Hydrogène 1,01																	$^{4}_{2}He$ Hélium
$^{7}_{3}Li$ Lithium 6,94	$^{9}_{4}Be$ Béryllium 9,01											$^{11}_{5}B$ Bore 10,8	$^{12}_{6}C$ Carbone 12,0	$^{14}_{7}N$ Azote 14,0	$^{16}_{8}O$ Oxygène 16,0	$^{19}_{9}F$ Fluor 19,0	$^{20}_{10}Ne$ Néon 20,2
$^{23}_{11}Na$ Sodium 23,0	$^{24}_{12}Mg$ Magnésium 24,3											$^{27}_{13}Al$ Aluminium 27,0	$^{28}_{14}Si$ Silicium 28,1	$^{31}_{15}P$ Phosphore 31,0	$^{32}_{16}S$ Soufre 32,1	$^{35}_{17}Cl$ Chlore 35,5	$^{40}_{18}Ar$ Argon 39,9
$^{39}_{19}K$ Potassium 39,1	$^{40}_{20}Ca$ Calcium 40,1	$^{45}_{21}Sc$ Scandium 45,0	$^{48}_{22}Ti$ Titane 47,9	$^{51}_{23}V$ Vanadium 50,9	$^{52}_{24}Cr$ Chrome 52,0	$^{55}_{25}Mn$ Manganèse 54,9	$^{56}_{26}Fe$ Fer 55,8	$^{59}_{27}Co$ Cobalt 58,9	$^{58}_{28}Ni$ Nickel 58,7	$^{63}_{29}Cu$ Cuivre 63,5	$^{64}_{30}Zn$ Zinc 65,4	$^{69}_{31}Ga$ Gallium 69,7	$^{74}_{32}Ge$ Germanium 72,6	$^{75}_{33}As$ Arsenic 74,9	$^{80}_{34}Se$ Sélénium 79,0	$^{79}_{35}Br$ Brome 79,9	$^{84}_{36}Kr$ Krypton 83,6
$^{85}_{37}Rb$ Rubidium 85,5	$^{88}_{38}Sr$ Strontium 87,5	$^{89}_{39}Y$ Yttrium 88,9	$^{90}_{40}Zr$ Zirconium 91,2	$^{93}_{41}Nb$ Niobium 92,9	$^{98}_{42}Mo$ Molybdène 95,9	$^{}_{43}Tc$ Technétium 99,0	$^{102}_{44}Ru$ Ruthénium 101,1	$^{103}_{45}Rh$ Rhodium 102,9	$^{106}_{46}Pd$ Palladium 106,4	$^{107}_{47}Ag$ Argent 107,9	$^{114}_{48}Cd$ Cadmium 112,4	$^{115}_{49}In$ Indium 114,8	$^{120}_{50}Sn$ Etain 118,7	$^{121}_{51}Sb$ Antimoine 121,6	$^{130}_{52}Te$ Tellure 127,5	$^{127}_{53}I$ Iode 126,9	$^{132}_{54}Xe$ Xénon 131,3
$^{133}_{55}Cs$ Césium 132,9	$^{138}_{56}Ba$ Baryum 137,3	57 à 71 lanthanides	$^{180}_{72}Hf$ Hafnium 178,5	$^{181}_{73}Ta$ Tantale 180,9	$^{184}_{74}W$ Tungstène 183,9	$^{187}_{75}Re$ Rhénium 186,2	$^{192}_{76}Os$ Osmium 190,2	$^{193}_{77}Ir$ Iridium 192,2	$^{195}_{78}Pt$ Platine 195,1	$^{197}_{79}Au$ Or 197,0	$^{202}_{80}Hg$ Mercure 200,6	$^{205}_{81}Tl$ Thallium 204,4	$^{208}_{82}Pb$ Plomb 207,2	$^{209}_{83}Bi$ Bismuth 209,0	$^{210}_{84}Po$ Polonium 210	$^{218}_{85}At$ Astate 210	$^{222}_{86}Rn$ Radon 222
$^{223}_{87}Fr$ Francium 223	$^{226}_{88}Ra$ Radium 226,1	actinides															

lanthanides	$^{139}_{57}La$ Lanthane 138,9	$^{140}_{58}Ce$ Cérium 140,1	$^{141}_{59}Pr$ Praseodyme 140,9	$^{144}_{60}Nd$ Néodyme 144,2	$^{}_{61}Pm$ Prométhium 145	$^{152}_{62}Sm$ Samarium 150,4	$^{153}_{63}Eu$ Europium 152,0	$^{158}_{64}Gd$ Gadolinium 157,3	$^{159}_{65}Tb$ Terbium 158,9	$^{164}_{66}Dy$ Dysprosium 162,5	$^{165}_{67}Ho$ Holmium 164,9	$^{166}_{57}Er$ Erbium 167,8	$^{169}_{69}Tm$ Thulium 168,9	$^{174}_{70}Yb$ Ytterbium 173,0	$^{175}_{71}Lu$ Lutétium 176,0

actinides	$^{227}_{89}Ac$ Actinium 227	$^{232}_{90}Th$ Thorium 232,0	$^{231}_{91}Pa$ Protactinium 231	$^{238}_{92}U$ Uranium 238,0	$^{237}_{93}Np$ Neptunium 237	$^{239}_{94}Pu$ Plutonium 242	$^{}_{95}Am$ Américium 243	$^{}_{96}Cm$ Curium 247	$^{}_{97}Bk$ Berkélium 247	$^{}_{98}Cf$ Californium 249	$^{}_{99}Es$ Einsteinium 254	^{100}Fm fermium 255	^{101}Md Mendélévium 256	^{102}No Nobélium 254	^{103}Lw Lawrencium 257