

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 8 : Colorants et arômes (1<sup>re</sup> partie)

### Les colorants pour textiles - le jaune Soudan (protocole et manipulation)

#### I - Documentation

- I.1 - Référence : Lyon, 1989  
 I.2 - Index thématique : amines aromatiques, sels de diazonium, diazotation, composés azoïques  
 I.3 - Utilisation : classes de Première scientifique, classes terminales littéraires et économiques  
 I.4 - Prolongements : voir « Chimie des odeurs et des couleurs » (ENS Cachan)  
 I.5 - Données :
- Aniline  
 masse molaire : 93,13 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : - 6 à - 5 °C  
 température d'ébullition : 70-71 °C  
 (sous p = 10 mmHg)
- β-Naphtol (naphthalén-2-ol)  
 masse molaire : 144,18 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 121-122 °C
- Jaune de Martius (Colour Index n° 10 135)  
 masse molaire : 234,17 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 130-133 °C
- Jaune Soudan (Colour Index n° 12 055)  
 masse molaire : 248,29 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 131-133 °C

#### II - Généralités sur les colorants

Pendant longtemps, l'Homme n'a disposé que de produits naturels pouvant servir de colorants. On reconnaît William Perkin comme le fondateur de l'industrie des matières colorantes de synthèse. En effet, en 1855, il obtint un colorant mauve à partir de l'aniline extraite des goudrons de houille. Dès 1875, on découvrit les possibilités considérables de la chimie du naphthalène. Des efforts furent dirigés vers l'amélioration de la solidité des colorants au lavage et à la lumière, pour satisfaire à la demande des teinturiers.

\* Extrait du 2<sup>e</sup> Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

#### II.1 - Méthodes d'application des colorants sur les tissus

Tous les procédés de teinture doivent conduire à une coloration de la fibre non seulement en surface, mais également en profondeur et doivent maintenir cette couleur en dépit des nettoyages et lavages. Il en résulte que les colorants hydrosolubles, appliqués directement sur les fibres moyennement ou non polaires, résistent mal aux lavages.

##### II.1.1 - A partir de l'exemple des savons et des détergents, expliquer ce qu'est un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe en chimie organique.

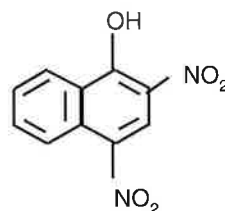
*R :* Les molécules des savons et des détergents sont constituées de groupes hydrocarbonés (groupes alkyles) hydrophobes (n'aimant pas l'eau) et de groupes polaires (groupes carboxylates, sulfates ou sulfonates) hydrophiles (aimant l'eau). Les parties non polaires de telles molécules s'orientent dans le milieu en recherchant un environnement non polaire, tandis que les parties polaires recherchent un environnement polaire. A partir d'une certaine concentration, il se forme des micelles : à l'intérieur se trouvent les groupes hydrophobes et à l'extérieur (phase aqueuse), les groupes hydrophiles.

II.1.2 - La laine et la soie sont deux polyamides d'origine naturelle, appelées polypeptides : leur chaîne carbonée comporte des groupes acides carboxyliques et amines libres. Le jaune de Martius, fortement acide, est un colorant direct simple de la laine et de la soie.

##### II.1.2.1 - Expliquer ce qu'est un colorant direct.

*R :* Un colorant direct s'accroche directement sur la fibre sans « mordant ».

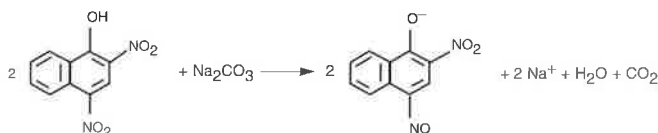
La formule du jaune de Martius est :



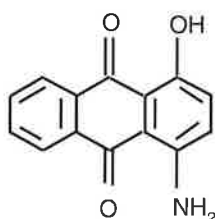
2,4-dinitronaphtalén-1-ol

**II.1.2.2 - Imaginer une réaction chimique simple prouvant l'acidité du Jaune de Martius.**

R : avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , il se dégage  $\text{CO}_2$

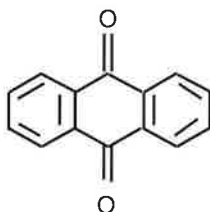


**II.1.3 - L'emploi de colorants insolubles dans l'eau, mais solubles dans les fibres, donc dispersables, est utile pour la coloration de nombreuses fibres moyennement ou peu polaires. De nombreux colorants dérivés de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone ont été utilisés pour la teinture de fibres textiles artificielles. La formule de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone est :**



En déduire la formule de l'anthraquinone.

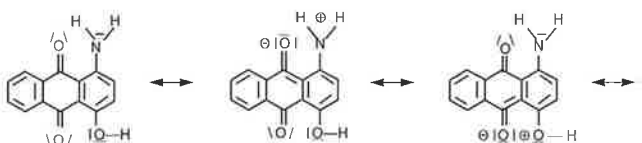
R :



**II.1.4 - La plupart des colorants possèdent un système d'électrons délocalisés, relativement court, et ne seraient que faiblement colorés en l'absence de substituants.**

La 1-amino-4-hydroxyanthraquinone répond-elle à cette description ?

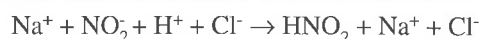
R : Oui : systèmes conjugués benzéniques + groupes  $-\text{OH}$  et  $-\text{NH}_2$  (dits groupes auxochromes) possédant des paires électroniques libres + groupes  $\text{C}=\text{O}$  attracteurs d'électrons qui constituent un groupe d'électrons délocalisés relativement court :



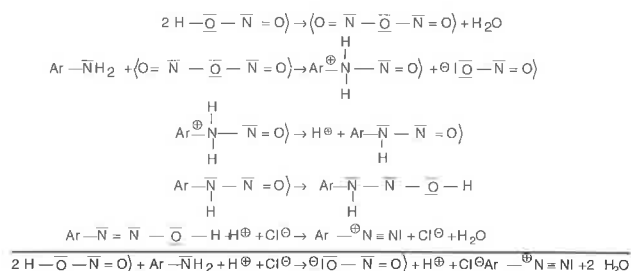
**II.1.5 - On réalise d'excellentes couleurs résistantes à la lumière et au lavage en formant directement le colorant dans la fibre du tissu, par des réactions nommées « couplage diazoïque » (copulation des sels de diazonium). Le tissu est trempé dans une solution alcaline de  $\beta$ -naphthol. Il est ensuite séché, puis un colorant rouge est formé par immersion du tissu dans une solution de chlorure de benzènediazonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+\text{Cl}^-$ .**

**II.1.5.1- Écrire les équations des réactions.**

R : Dans un premier temps, l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est formé par action de  $\text{HCl}$  sur le nitrite de sodium :

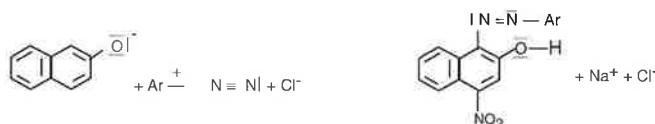


L'agent de la diazotation des amines aromatiques est le trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$ , vecteur du cation nitrosyle  $\text{NO}^+$ , réactif électrophile (en milieu très fortement acide, c'est  $\text{NO}^+$  qui réagit directement avec les amines) :



Nota : pour plus de clarté dans les schémas réactionnels, les charges + ou - ont été placées dans un cercle.

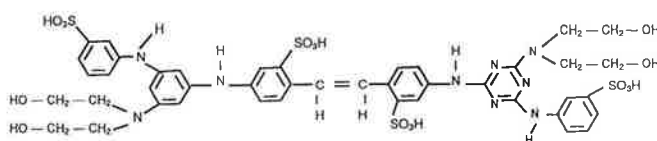
Enfin, le colorant est formé par copulation du sel de diazonium sur le  $\beta$ -naphthol en milieu basique (substitution électrophile aromatique :  $\text{OH}$  oriente en position 1).



**II.2 - Action azurante sur le linge blanc**

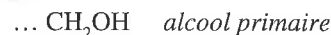
Pour que le linge ait un bel aspect, il faut qu'il diffuse également toutes les radiations lumineuses qu'il reçoit. En général, le tissu absorbe plus la lumière dans le bleu que dans les autres couleurs. La lumière renvoyée par le tissu donne une impression de blanc jaunâtre. Pour améliorer l'aspect du linge à l'issue d'une lessive, on essaie d'augmenter l'intensité de la lumière qu'il diffuse dans le bleu. On ajoute à la lessive un produit azurant qui absorbe un rayonnement ultraviolet et émet par fluorescence un rayonnement électromagnétique dans le bleu.

Formule d'un tel azurant :

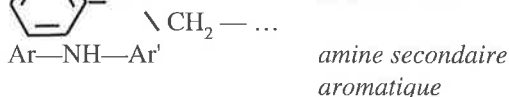
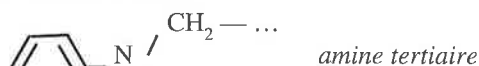


Identifiez les principales fonctions de la chimie organique que vous connaissez.

R : Fonction alcool :



Fonctions amine



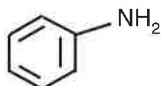
Fonction acide sulfonique :  
 $\text{SO}_3\text{H}$

### III - Préparation du colorant « jaune Soudan »

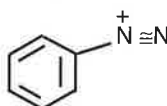
Le colorant « jaune Soudan » est un colorant azoïque, le 2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène. Il est préparé en deux étapes : la diazotation de l'aniline sous l'action de l'acide nitreux conduisant à un sel de diazonium, puis copulation de ce sel de diazonium sur le β-naphtol (naphtalén-2-ol) en milieu basique.

#### III.1 - Réaction de diazotation de l'aniline

L'aniline, de formule :



réagit à 0 °C avec l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> pour donner un ion nommé benzènediazonium, de formule :



La réaction de l'aniline sur l'acide nitreux est appelée diazotation de l'aniline. L'acide nitreux est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub>.

##### III.1.1 - Préparation des réactifs

Mélanger dans un erlenmeyer de 150 cm<sup>3</sup>, 12 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 12 cm<sup>3</sup> d'eau. Ajouter 3,7 cm<sup>3</sup> d'aniline. Placer l'erlenmeyer dans la glace.

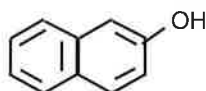
D'autre part, dissoudre 3 g de nitrite de sodium dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau. Refroidir dans la glace.

##### III.1.2 - Réaction de diazotation

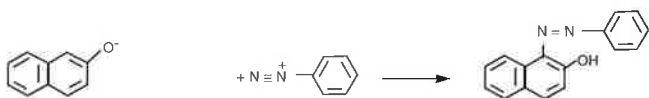
Verser lentement et en agitant la solution de nitrite de sodium dans celle d'aniline et de HCl. Maintenir dans la glace l'ensemble : la température doit rester inférieure à 5 °C.

#### III.2 - Fabrication du colorant

Le β-naphtol, de formule



est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Il va fixer l'ion diazonium préparé en III.1.2 - pour donner le colorant « jaune Soudan » (2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène).



##### III.2.1 - Réaction de copulation du sel de diazonium

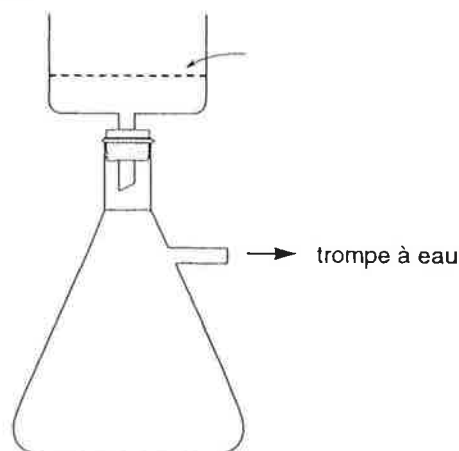
Mélanger 6 g de β-naphtol et 35 cm<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde de sodium (préparée à 100 g.L<sup>-1</sup>) dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup>. Le β-naphtol se dissout difficilement ; il

n'est pas nécessaire d'attendre la dissolution complète. Refroidir à 5 °C par immersion dans un bain de glace.

Agiter *vigoureusement* la solution de β-naphtol maintenue dans la glace ; ajouter la solution de sel de benzènediazonium précédente, froide, *très lentement* ; surveiller attentivement la température du milieu réactionnel qui doit rester inférieure à 5 °C. Après addition complète, laisser reposer le mélange dans le bain de glace.

##### III.2.2 - Isolement du colorant

Le colorant ayant précipité, filtrer à l'aide du dispositif ci-dessous :



Laver le solide à l'eau et rincer avec un peu d'éthanol froid. Récupérer dans un cristalliseur (ou sur un verre de montre) la plus grande partie du solide et sécher à l'étuve.

##### III.2.2.1 - Donner la masse du colorant obtenu :

R : On obtient de l'ordre de  $m = 5,6$  g

##### III.2.2.2 - Calculer la masse théorique de colorant que l'on aurait dû obtenir à partir d'une masse de β-naphtol de 6 g. En déduire le rendement de cette réaction.

R : 1 mole de β-naphtol (144,18 g) donne 1 mole de colorant (248,29 g), d'où :

$$\text{masse théorique} : \frac{248,29 \times 6}{144,19} = 10,3$$

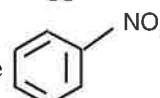
$$\text{rendement} = 100 \frac{m}{10,3} = 54 \%$$

##### III.2.2.3 - Le colorant obtenu, solide cristallisé, peut facilement être identifié. Proposer une méthode d'identification.

R : Détermination de la température de fusion. En général, cette température de fusion est peu nette. Chromatographie sur couche mince (comparaison avec un échantillon authentique).

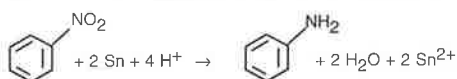
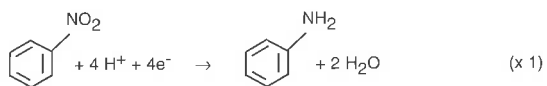
## IV - Questions supplémentaires

#### IV.1 - Comment s'appelle la réaction de transformation

du nitrobenzène  en aniline ?

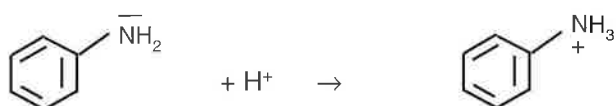
R : C'est une réduction.

**IV.2 - On réalise cette opération en présence d'étain (couple Sn<sup>2+</sup>/Sn). Ecrire les équations des réactions.**



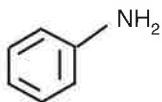
**IV.3 - Pourquoi l'aniline est-elle plus soluble en milieu acide qu'en milieu basique ?**

R : En milieu acide, il se produit une ionisation (formation de sel d'anilinium soluble)

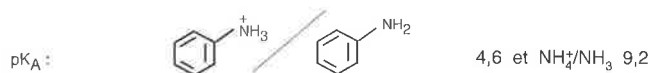


En milieu basique, l'aniline n'est pas ionisée.

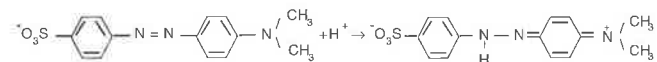
**IV.4 - Quelle est des deux bases, l'aniline et NH<sub>3</sub>, la plus forte ?**



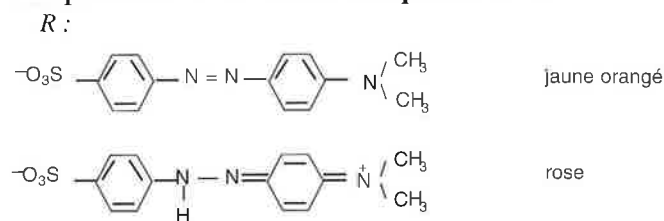
R : NH<sub>3</sub> est plus basique que l'aniline. En effet, dans cette dernière, le doublet de l'azote participe à la délocalisation avec les électrons du cycle : il est moins disponible.



**IV.5 - Selon le pH, l'hélianthine existe sous deux formes de couleurs différentes :**



Indiquer la couleur associée à chaque structure.



**IV.6 - Pour ce couple, pK<sub>A</sub> : 3,7. A quel pH y a-t-il la même quantité des deux formes colorées ?**

R : A pH = pK<sub>A</sub>

Aix-Marseille, 1990

## Centenaire de la découverte de la radioactivité naturelle

### Journée de conférences de la Société Française de Chimie

Paris, 15 mai 1997

Dans le cadre des manifestations organisées pour célébrer le centenaire de la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel, la Société Française de Chimie organise, avec le soutien du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), de l'IPSN (Institut de Protection et de Sureté Nucléaire) et de la Fondation de la Maison de la Chimie, une journée de conférences destinée à souligner la place de la chimie dans le développement actuel et futur de la radioactivité et de l'énergie nucléaire.

Cette journée aura lieu le jeudi 15 mai 1997, de 9 h à 17 h, à la Maison de la Chimie (28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

Programme scientifique : **chimie, radioactivité, nucléaire.**

- 9 h, message de Georges Charpak, prix Nobel (coprésident du Haut Comité National pour la célébration du Centenaire, membre de l'Institut).

- 9 h 15, Michel Genêt (université Paris-Sud, Orsay) : *La découverte des rayons uraniques : un petit pas pour Henri Becquerel, un grand pas pour la science.*

- 9 h 45, Jean-Pierre Adloff (université Louis Pasteur, Strasbourg) : *Le rôle de la chimie dans l'évolution et l'émergence du nucléaire.*

- 11 h, Charles Madic (CEA-Marcoule) : *Chimie et retraitement des combustibles nucléaires usés.*

- 11 h 50, Jean-Marc Latour (CEA-Grenoble) : *Séparation actinides-lanthanides, le point de vue du métal.*

- 12 h 25, Georges Wipff (université Louis Pasteur, Strasbourg) : *Simulation sur ordinateur de la complexation et du tri de radionucléides.*

Déjeuner sur place.

- 14 h, Michel Fromont (CEA-Cadarache) : *Stratégies du chimiste dans le conditionnement des déchets nucléaires.*

- 14 h 45, Henri Métivier (IPSN, Fontenay-aux-Roses) : *Devenir des radionucléides chez l'homme et dans son environnement.*

- 16 h, Jean-Paul Schapira (Institut de Physique Nucléaire, Orsay) : *Systèmes innovants de traitement des déchets nucléaires à vie longue.*

• Renseignements : Société Française de Chimie. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.