

Mots-clés : dosage par étalonnage ; cinétique chimique

L'encre bleue utilisée dans les stylos-plume contient, entre autres, du bleu d'aniline qui contribue à sa couleur. C'est cette couleur qui doit disparaître lors de l'utilisation d'un effaceur.

Dans un premier temps, l'objectif de l'exercice est l'étude du bleu d'aniline, la détermination de sa masse dans une cartouche d'encre, et dans un second temps, l'étude de la vitesse de disparition de l'encre lorsqu'on efface.

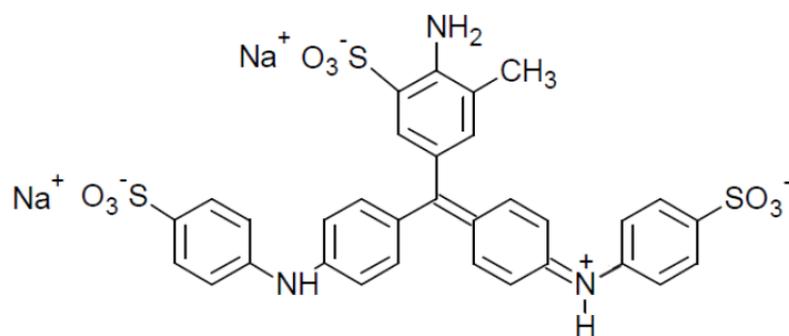


Figure 1. Formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau, ($2 \text{ Na}^+(\text{aq}) + \text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}(\text{aq})$)

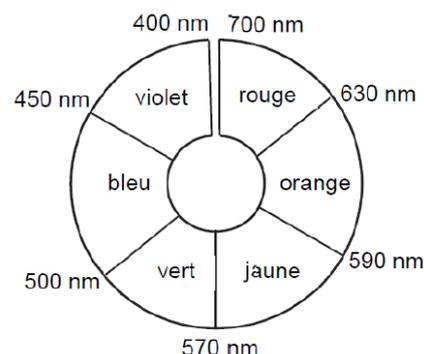


Figure 2. Cercle chromatique

Pour simplifier, on note, dans la suite de l'exercice, le bleu d'aniline ($2 \text{ Na}^+(\text{aq}) ; \text{HBleu}^{2-}(\text{aq})$). On suppose que seuls les ions $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq})$ sont responsables de la couleur de l'encre.

Données :

- Masses molaires en g.mol^{-1} :

hydrogène	oxygène	sodium	soufre	bleu d'aniline
1,0	16,0	23,0	32,0	737,7

- couple oxydant / réducteur associé au bleu d'aniline : $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq}) / \text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$;
- couple oxydant / réducteur hydrogénosulfate / hydrogénosulfite : $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$;
- les solutions aqueuses d'ions $\text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ sont incolores.

1. Le bleu d'aniline.

Pour caractériser la couleur du bleu d'aniline d'une cartouche d'encre, on vide intégralement une cartouche d'encre dans une fiole jaugée de 200,0 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S_{encre} dont on réalise le spectre grâce à un spectrophotomètre qui est représenté figure 3.

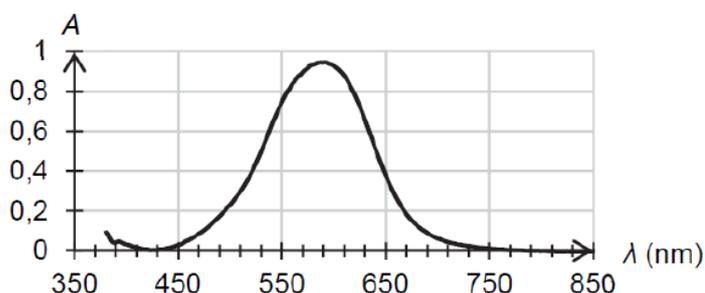
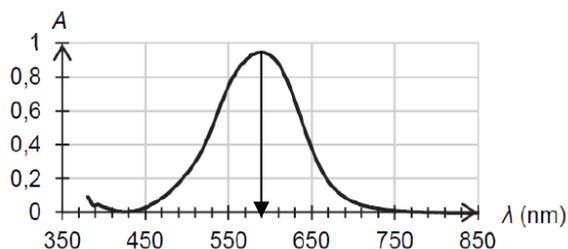


Figure 3. Spectre d'absorption de la solution d'encre S_{encre}

1.1. Justifier la couleur de la solution S_{encre} .
Le maximum d'absorption de la solution S_{encre} est situé vers 590 nm (figure 1).
Cette longueur d'onde correspond à la couleur jaune orangé du cercle chromatique (figure 2).
La couleur complémentaire, diamétralement opposée, est le bleu-violet.
La couleur de la solution S_{encre} est donc un mélange de bleu et de violet.



Pour déterminer la masse en bleu d'aniline dans la cartouche d'encre dans la solution S_{encre} , on réalise une solution mère S_0 à une concentration en bleu d'aniline de $c_0 = 6,78 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À partir de la solution mère S_0 , on réalise plusieurs solutions filles :

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume prélevé de la solution mère V_0 (mL)	10,0	20,0	25,0	33,0	50,0
Volume de la solution fille V_f (mL)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Concentration en quantité de matière de la solution fille c_f ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$6,78 \times 10^{-5}$...	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$
Absorbance	0,322	0,584	0,882	1,195	1,489

1.2. Nommer la verrerie nécessaire pour réaliser la solution fille S_1 .

Pour préparer la solution fille S_1 , il faut :

- Une pipette jaugée de 10,0 mL pour prélever le volume V_0 ;
- Une fiole jaugée de 100,0 mL pour préparer la solution fille S_1 de volume V_f .

1.3. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de la solution fille S_2 manquante dans le tableau de valeurs.

La solution fille S_2 est préparée par dilution de la solution mère S_0 .

Solution mère S_0 :

Concentration : $c_0 = 6,78 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Volume : $V_0 = 20,0 \text{ mL}$.

Solution fille S_2 :

Concentration : $c_2 = ? \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Volume : $V_f = 100,0 \text{ mL}$

Au cours d'une dilution, la quantité de soluté est conservée :

$$n_0 = n_2$$

$$c_0 \times V_0 = c_2 \times V_f$$

$$c_2 = \frac{c_0 \times V_0}{V_f}$$

En laissant les volumes en mL : $c_2 = \frac{6,78 \times 10^{-4} \times 20,0}{100,0} = 1,36 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On représente l'absorbance des différentes solutions filles en fonction de la concentration en bleu d'aniline, mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 590 \text{ nm}$ retenue pour l'étude.

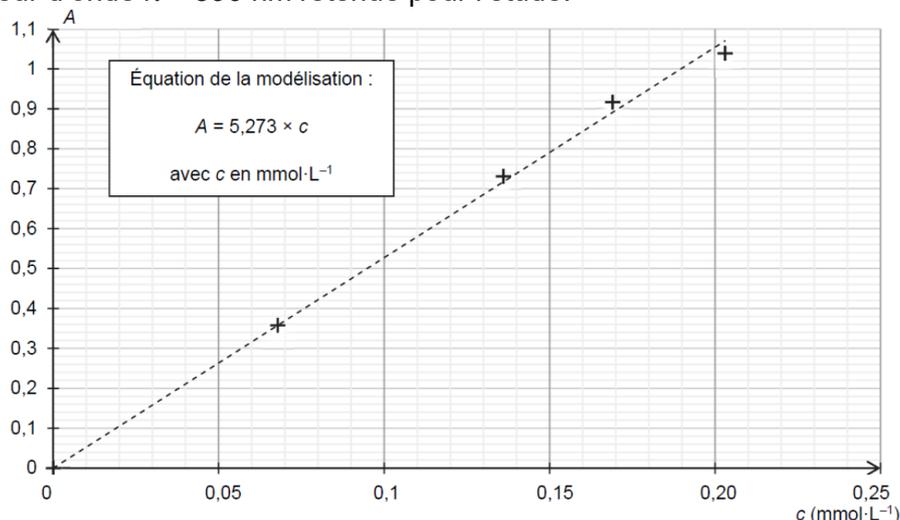


Figure 4. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en bleu d'aniline

1.4. À la longueur d'onde retenue pour l'étude, l'absorbance de la solution S_{encre} est égale à 0,9.
Déterminer la masse de bleu d'aniline contenue dans une cartouche d'encre.

On utilise l'équation de la modélisation : $A = 5,273 \times c$.

Soit $c = \frac{A}{5,273}$ avec c en mmol.L^{-1} d'où : $c = \frac{A}{5,273} \times 10^{-3}$ c en mol.L^{-1}

La masse m de bleu d'aniline dans la cartouche d'encre de volume est la même que celle dans la fiole jaugée de volume $V_{\text{fiole}} = 200,0 \text{ mL}$. Elle vaut :

$$m = n \times M = c \times V_{\text{fiole}} \times M$$

$$m = \frac{A \times 10^{-3} \times V_{\text{fiole}} \times M}{5,273} \text{ avec } M = M(\text{Na}_2\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}) = 737,7 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$m = \frac{0,9 \times 10^{-3} \times 200,0 \times 10^{-3} \times 737,7}{5,273} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ g} = 25 \text{ mg}.$$

0.9E-3*200E-3*737.7/5.273
= 0.0251822492

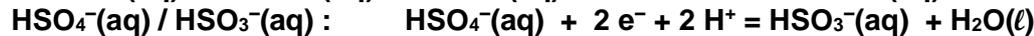
($3 \times 10^{-2} \text{ g} = 3 \times 10^2 \text{ mg}$ en ne conservant qu'un seul chiffre significatif).

2. Étude de l'effacement de l'encre

L'effaceur d'encre contient une solution d'hydrogénosulfite de sodium qui réagit avec le bleu d'aniline. On souhaite étudier la transformation qui a lieu lorsqu'on efface l'encre à l'aide de l'effaceur.

2.1. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions $\text{HSO}_3^- (\text{aq})$ et les ions $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$.

Couple oxydant / réducteur mis en jeu et demi-équation électronique :



Équation de la réaction :



2.2. Justifier l'utilité de la présence dans l'effaceur d'une solution contenant des ions hydrogénosulfite.

Seuls les ions $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$ sont coloré en bleu-violet, les autres espèces sont incolores.

Les ions $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$ réagissent avec les ions hydrogénosulfite $\text{HSO}_3^- (\text{aq})$ pour donner des espèces incolores. Ainsi, la présence d'une solution contenant des ions hydrogénosulfite dans l'effaceur permet bien d'effacer l'encre.

Pour étudier la cinétique de cette transformation, on réalise le protocole suivant :

- on prépare 100,0 mL d'une solution d'encre en mettant 5 gouttes d'encre qu'on dilue dans une fiole jaugée que l'on complète avec de l'eau ;
- on mélange 4 mL de la solution d'encre avec 1 mL de solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium de concentration $9,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- on suit l'évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ obtenue en fonction du temps (figure 5).

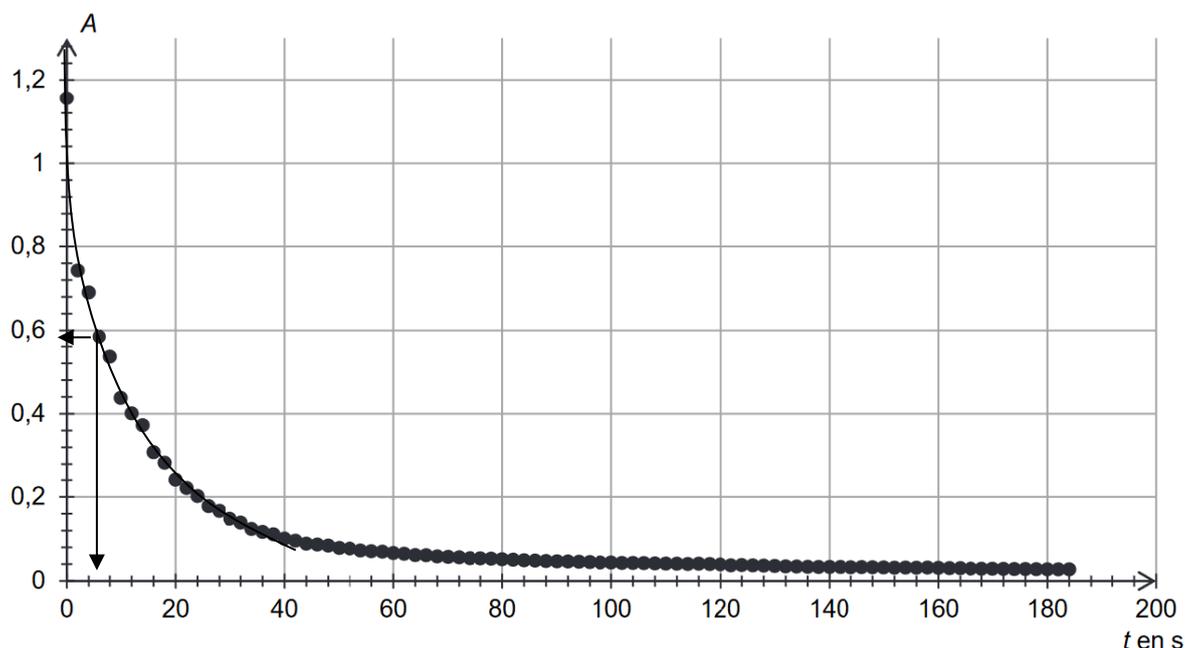


Figure 5. Évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

2.3. Une cartouche d'encre de 0,75 mL contient 25 mg de bleu d'aniline. Sachant que 20 gouttes d'encre ont un volume de 1 mL, déterminer le réactif limitant de la transformation. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée. Cette question est indépendante de la suite de l'étude.

Quantité initiale d'hydrogénosulfite de sodium :

$$n_0(\text{NaHSO}_3) = C \times V_{\text{sol}} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \times 1,0 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Quantité initiale de bleu d'aniline dans la solution d'encre :

$$n_0(\text{Na}_2\text{HBleu}) = C' \times V'_{\text{sol}} \text{ avec } V'_{\text{sol}} = 4 \text{ mL} = 4 \times 10^{-3} \text{ L}$$

Calcul de la concentration C' en bleu d'aniline dans la solution d'encre :

Si 20 gouttes d'encre ont un volume de 1 mL alors 5 gouttes d'encre ont un volume de 0,25 mL.

La cartouche d'encre de volume 0,75 mL contient 25 mg de bleu d'aniline.

La masse m de bleu d'aniline correspond à ces 5 gouttes est alors :

$$0,75 \text{ mL} \Leftrightarrow 25 \text{ mg}$$

$$0,25 \text{ mL} \Leftrightarrow m \text{ mg}$$

$$m = \frac{0,25 \times 25}{0,75} = 8,3 \text{ mg. (Valeur exacte stockée en mémoire)}$$

La quantité n de bleu d'aniline correspond à ces 5 gouttes est $n = \frac{m}{M}$ et la concentration C' en

bleu d'aniline dans la solution d'encre de volume $V_{\text{sol encre}} = 100,0 \text{ mL}$ est alors :

$$C' = \frac{n}{V_{\text{sol encre}}} = \frac{m}{V_{\text{sol encre}} \times M} \text{ soit : } C' = \frac{8,333... \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3} \times 737,7} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

(Valeur exacte stockée en mémoire)

La quantité initiale de bleu d'aniline dans la solution d'encre est :

$$n_0(\text{Na}_2\text{HBleu}) = 1,296... \times 10^{-4} \times 4 \times 10^{-3} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ mol} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

Comme $\frac{n_0(\text{Na}_2\text{HBleu})}{1} < \frac{n_0(\text{NaHSO}_3)}{1}$ alors le bleu d'aniline est le réactif limitant.

Ceci est cohérent avec le fait que l'absorbance de la solution du mélange tende vers 0.

2.4. Estimer le temps de demi-réaction. Commenter le résultat.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé. Comme le bleu d'aniline est le réactif limitant et qu'il s'agit de la seule espèce colorée, on peut déterminer $t_{1/2}$ à partir du graphe de la figure 5 :

$$A(t = t_{1/2}) = \frac{A(t = 0)}{2}.$$

$$A(t = 0) = 1,18 \text{ donc } A(t = t_{1/2}) = \frac{1,18}{2} = 0,59.$$

Graphiquement, pour $A = 0,59$, on mesure : $t_{1/2} \approx 6 \text{ s}$.

La durée de la réaction peut être estimée à 100 s ce qui correspond à une transformation lente.