

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.

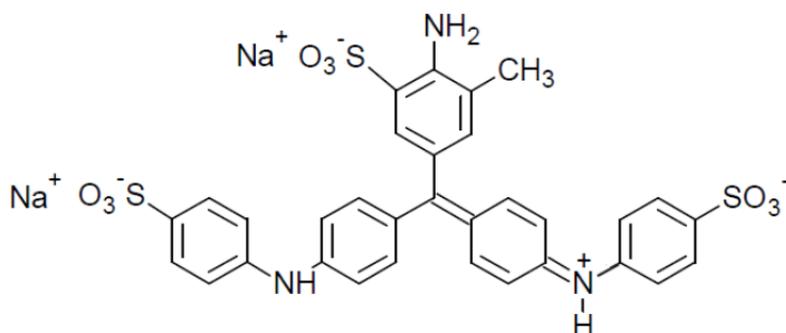


Figure 1. Formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau, ($2 \text{ Na}^+(\text{aq}) + \text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}(\text{aq})$)

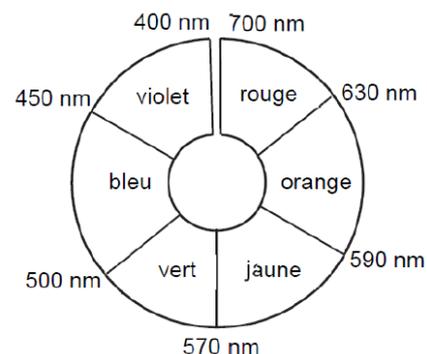


Figure 2. Cercle chromatique

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 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

| 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.

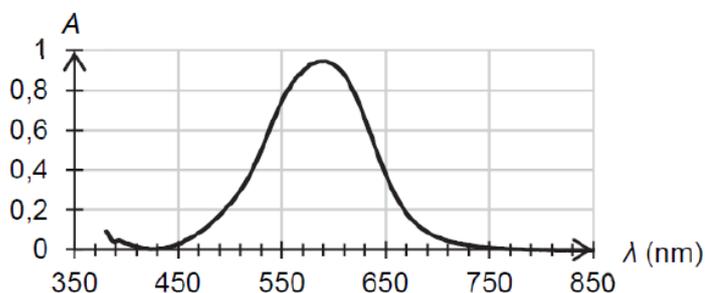


Figure 3. Spectre d'absorption de la solution d'encre S_{encre}

1.1. Justifier la couleur de la solution S_{encre} .

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_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $6,78 \times 10^{-5}$ | ... | $1,69 \times 10^{-4}$ | $2,34 \times 10^{-4}$ | $3,39 \times 10^{-4}$ |
| Absorbance | 0,322 | 0,584 | 0,882 | 1,195 | 1,489 |

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

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

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.

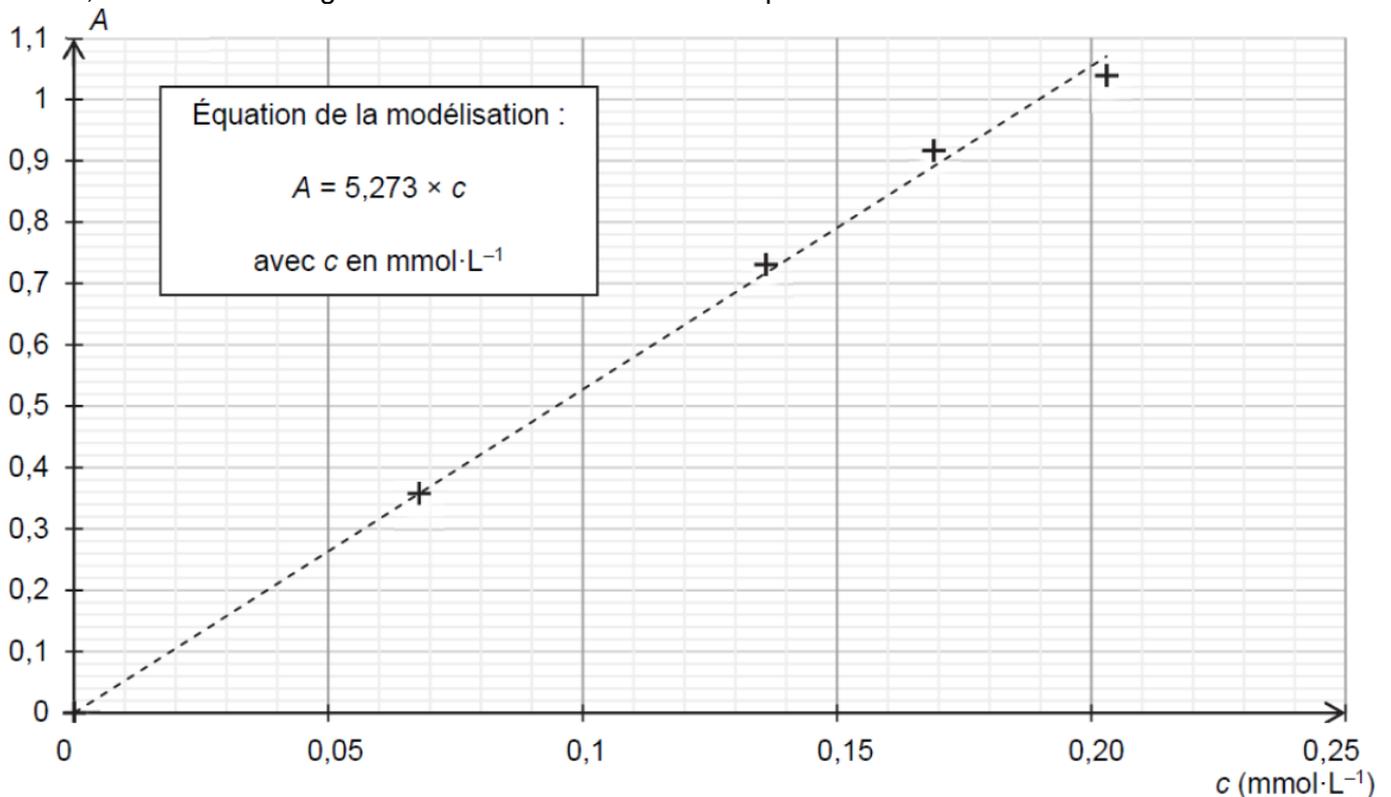


Figure 4. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en bleu d'aniline

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.

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 HSO_3^- (aq) et les ions HBleu^{2-} (aq).

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

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).

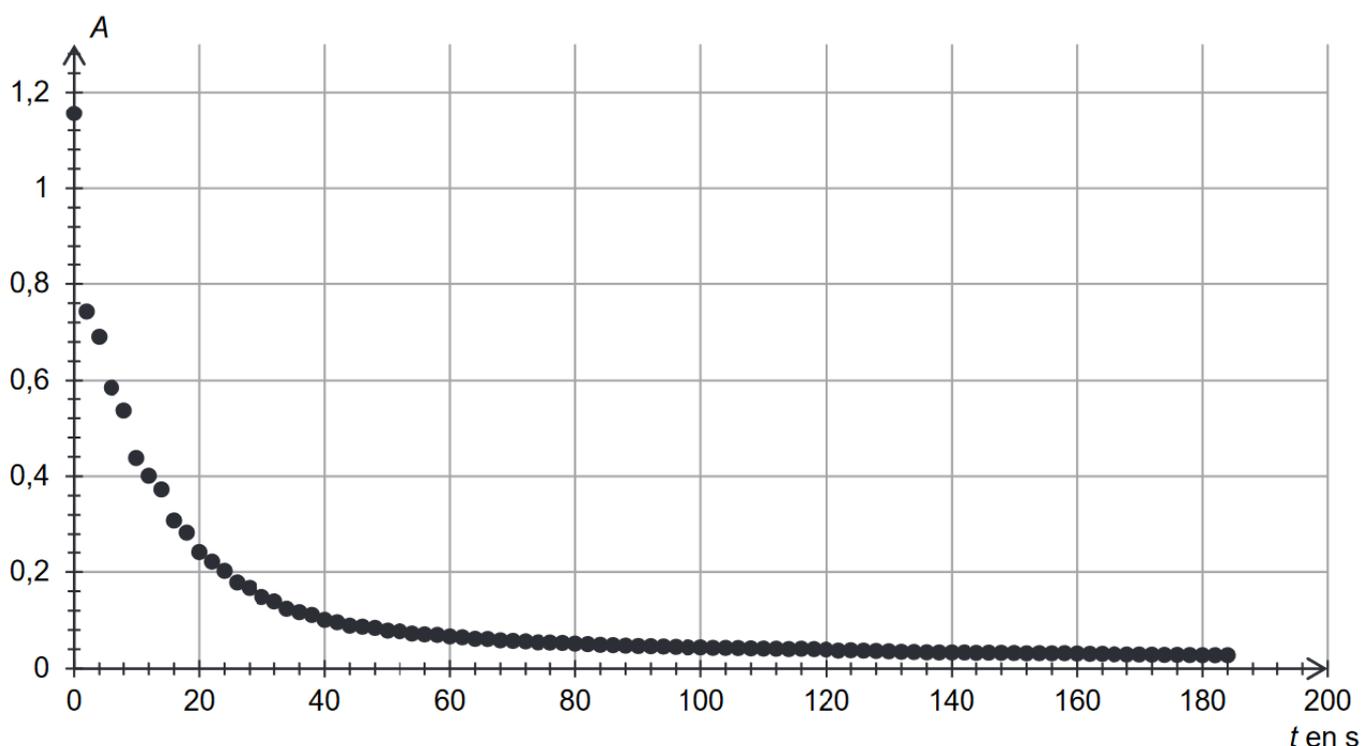


Figure 5. Évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

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.

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