

## DM Chapitre 04 – 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.

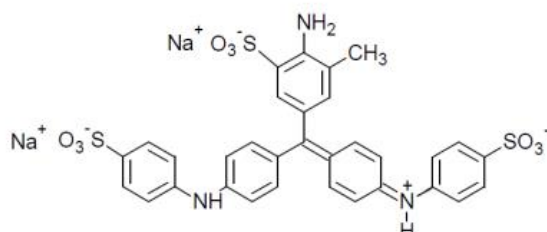


Figure 1. Formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau, ( $2 \text{ Na}^+(\text{aq})$ ;  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}(\text{aq})$ )

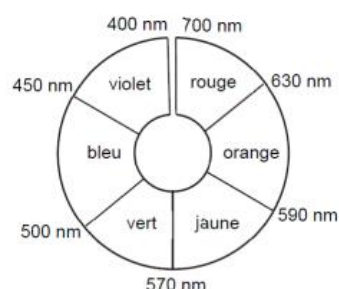


Figure 2. Cercle chromatique

### Données :

- Masses molaires  $M$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1,0$  ;  $M(\text{O}) = 16,0$  ;  $M(\text{Na}) = 23,0$  ;  $M(\text{S}) = 32,0$  ;  $M(\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}) = 737,7$ .
- Couple redox du bleu d'aniline :  $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq})/\text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$  ;
- Couple redox 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.

### I - 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  $S_{\text{encre}}$  dont on réalise le spectre grâce à un spectrophotomètre qui est représenté figure 3.

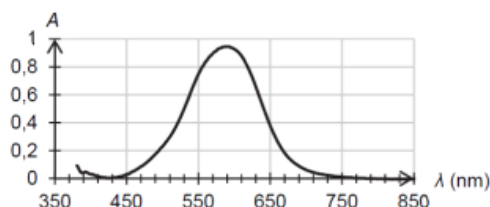


Figure 3. Spectre d'absorption de la solution d'encre  $S_{\text{encre}}$

Q1. Justifier la couleur de la solution  $S_{\text{encre}}$ . (1 point)

Le maximum d'absorption de la solution  $S_{\text{encre}}$  est situé vers 590 nm (figure 3). 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  $S_{\text{encre}}$  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  $S_{\text{encre}}$ , 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                 |

Q2. Nommer la verrerie nécessaire pour réaliser la solution fille  $S_1$ . (1 point)

## DM Chapitre 04 – Cinétique Chimique

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  $V_f$ .

Q3. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de la solution fille  $S_2$  manquante dans le tableau de valeurs. (2 points)

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

$$\begin{aligned} n_0 &= n_2 \\ c_0 \times V_0 &= c_2 \times V_f \\ c_2 &= \frac{c_0 \times V_0}{V_f} = \frac{6,78 \times 10^{-4} \times 20,0}{100,0} = 1,36 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

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.

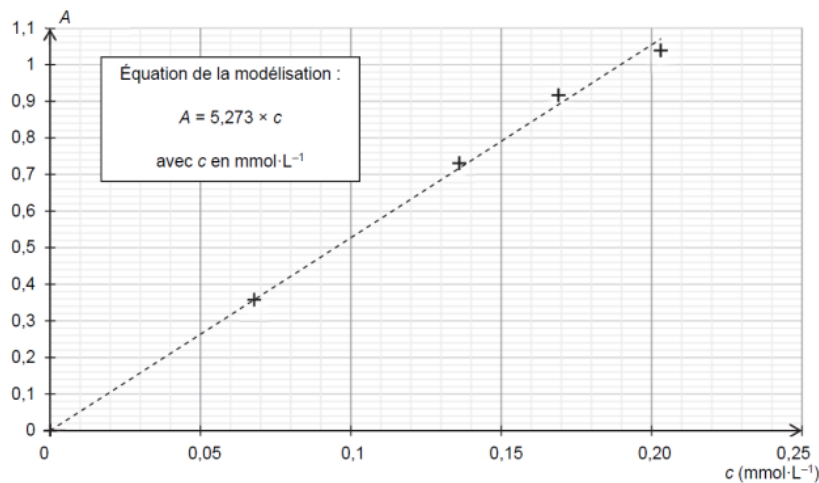


Figure 4. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en bleu d'aniline

Q4. À la longueur d'onde retenue pour l'étude, l'absorbance de la solution  $S_{\text{encre}}$  est égale à 0,9. Déterminer la masse de bleu d'aniline contenue dans une cartouche d'encre. (3 points)

De la droite d'étalonnage et de son équation on en déduit :

$$C = \frac{A}{5,273} \text{ mmol.L}^{-1}$$

De plus, on sait qu'on a vidé l'intégralité de la cartouche d'encre dans un volume  $V$  de 200,0 mL. Ainsi la quantité de matière est :

$$n = C \times V$$

De plus, on sait que :

$$m = n \times M$$

Il vient donc :

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

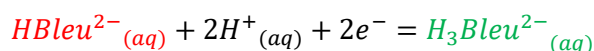
### II – Etude de l'effacement de l'encre

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.

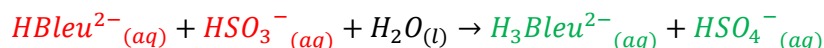
Q5. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions  $\text{HSO}_3^-$  (aq) et les ions  $\text{HBleu}^{2-}$  (aq). (2 points)

## DM Chapitre 04 – Cinétique Chimique

On écrit les demi équation redox dans le sens de la réaction (réactif à gauche et produit à droite)



Et on fait la somme membre à membre en éliminant les espèces simplifiables :



Q6. Justifier l'utilité de la présence dans l'effaceur d'une solution contenant des ions hydrogénosulfite. (1 point)

Seuls les ions  $HBleu^{2-}_{(aq)}$  sont coloré en bleu-violet, les autres espèces sont incolores. Les ions  $HBleu^{2-}_{(aq)}$  réagissent avec les ions hydrogénosulfite  $HSO_3^{-}_{(aq)}$  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 de 100,0 mL 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).

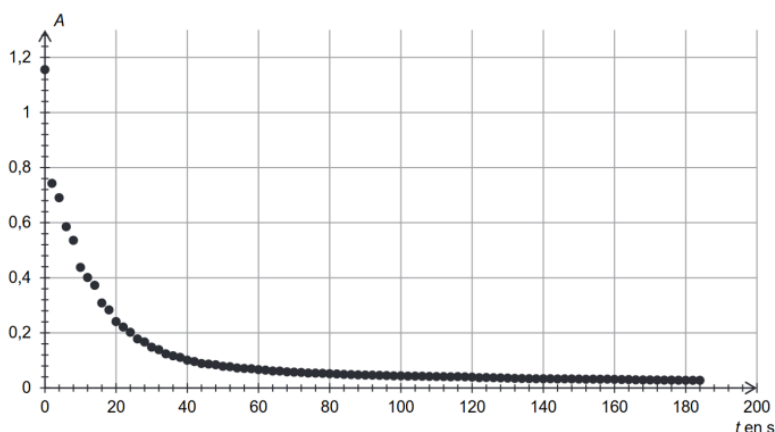


Figure 5. Évolution de l'absorbance de la solution  $S_{\text{mélange}}$  en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

Q7. 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. (3 points)

On sait que 5 gouttes d'encre ont été introduites soit un volume de 0,25 mL (20 gouttes = 1 mL). De plus, on sait qu'il y a 25 mg de bleu d'aniline dans 0,75 mL, on en déduit donc qu'il y a une masse d'aniline de  $25/3$  mg dans la fiole jaugée de 100,0 mL. On obtient donc une concentration pour cette solution de :

$$C(\text{aniline}) = \frac{m_{\text{aniline}}}{V \times M_{\text{aniline}}} = \frac{\frac{25}{3} \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3} \times 737,7} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On utilise 4 mL de cette solution pour faire la réaction soit une quantité de matière de :

$$n(\text{aniline}) = C(\text{aniline}) \times V' = 1,3 \times 10^{-4} \times 4 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

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

## DM Chapitre 04 – Cinétique Chimique

Les coefficients stœchiométriques étant égaux, 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.

Q8. Estimer le temps de demi-réaction. Commenter le résultat. (2 points)

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 :

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

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

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