

L'encre et son effaceur

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.

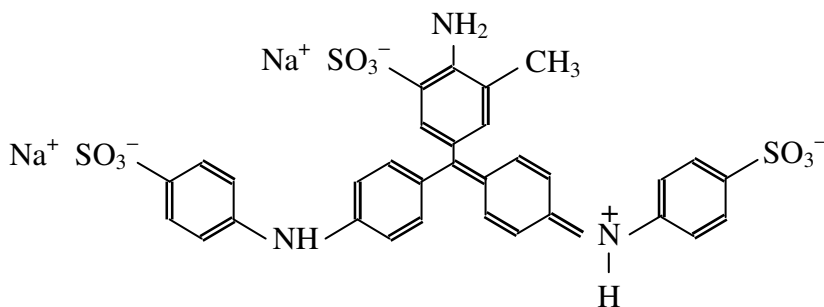


figure 1

formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau,

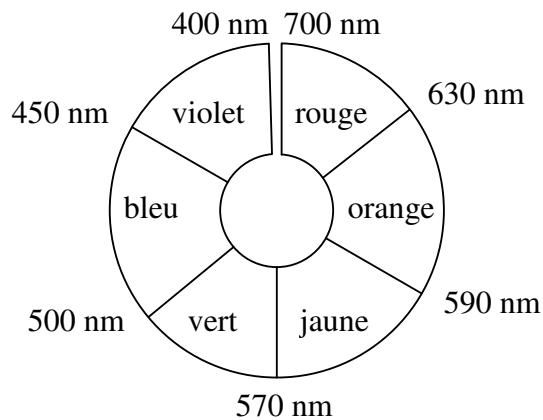
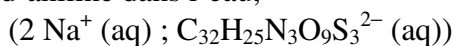


figure 2 cercle chromatique

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 hydrogénéosulfate / hydrogénéosulfite : $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) / \text{HSO}_3^- (\text{aq})$
- 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.

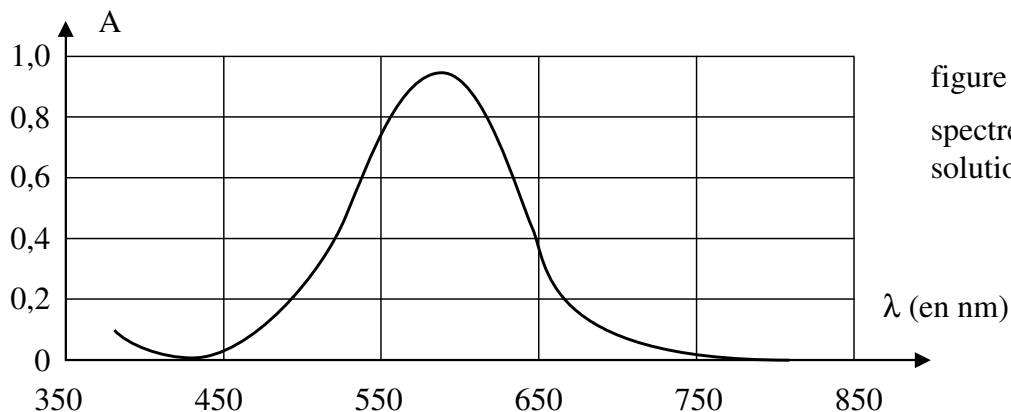


figure 3

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 $c_0 = 6,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

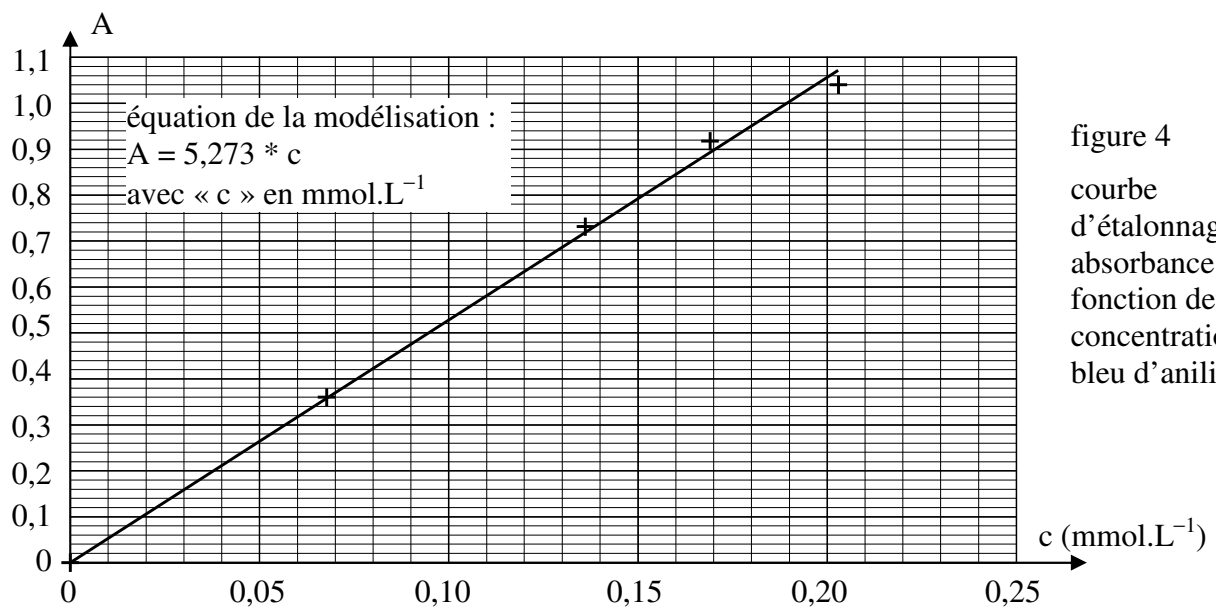
A partir de la solution mère S_0 , on réalise plusieurs solutions filles :

	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 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$6,78 \cdot 10^{-5}$...	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
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.



1.4 A 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 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.

2.1 Etablir 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 $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- on suit l'évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ obtenue en fonction du temps (figure 5).

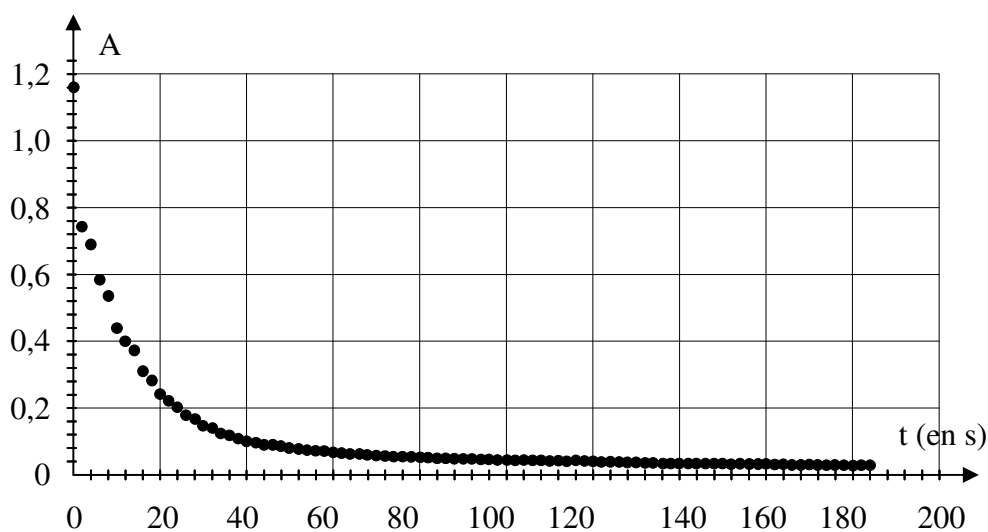


figure 5
évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

- 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.

Corrigé

L'encre et son effaceur

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.

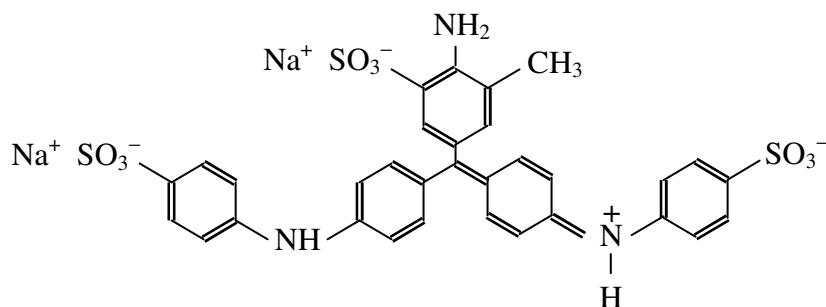


figure 1

formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau,

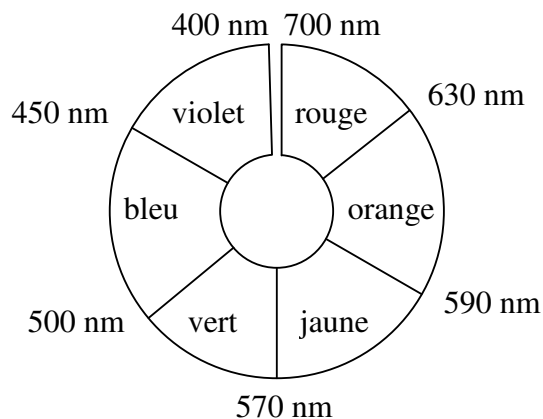
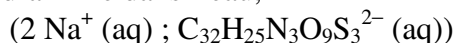


figure 2 cercle chromatique

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.

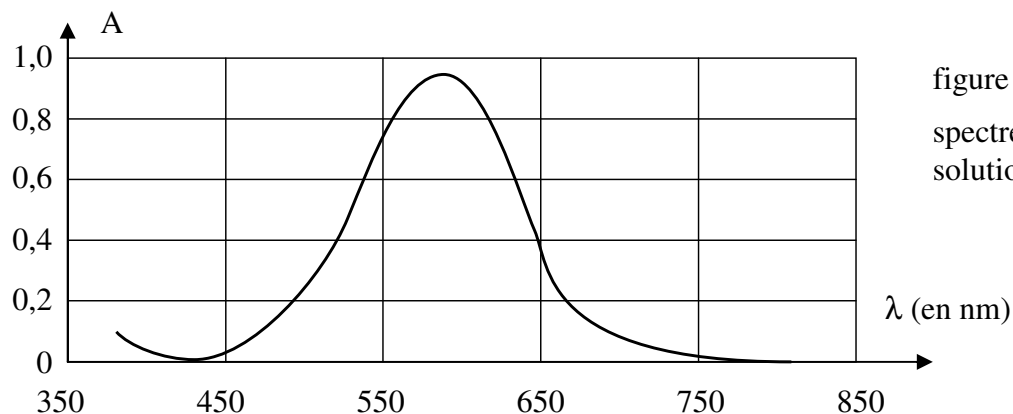
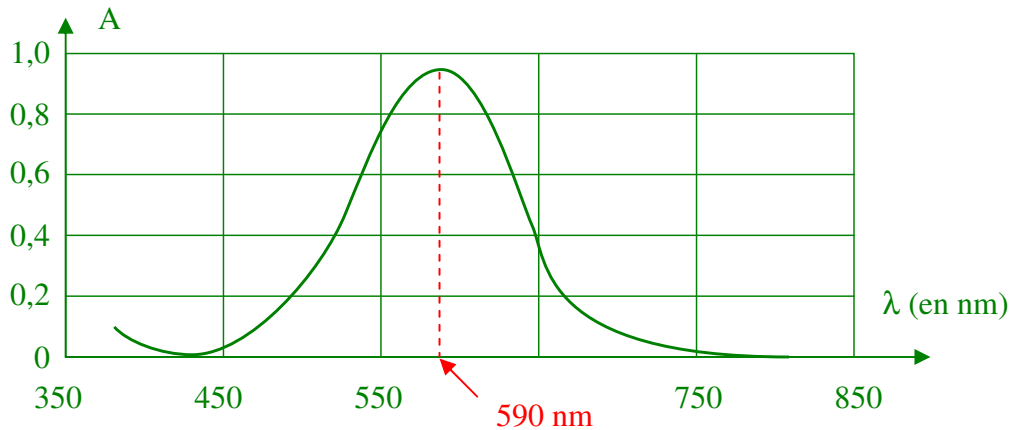


figure 3

spectre d'absorption de la solution d'encre S_{encre}

1.1 Justifier la couleur de la solution S_{encre}



le maximum d'absorption de la solution S_{encre} est à $\lambda = 590 \text{ nm}$
 le cercle chromatique montre qu'à cette longueur d'onde la lumière est jaune-orange
 la solution S_{encre} apparaît donc de la couleur complémentaire (deux couleurs sont complémentaires si leur mélange est caractérisé par une absence de chromaticité, noir en synthèse soustractive) au jaune-orange c'est à dire le bleu 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 $c_0 = 6,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

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

pipette jaugée de 10 mL (pour prélever la solution mère) avec pipeteur
 fiole jaugée de 100,0 mL (pour diluer et obtenir la quantité souhaitée de solution fille)

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

formule de la dilution : $c_0 * V_0 = c_{f2} * V_{f2}$

$$c_{f2} = \frac{c_0 * V_0}{V_{f2}} = \frac{6,78 \cdot 10^{-4} * 20,0}{100,0} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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.

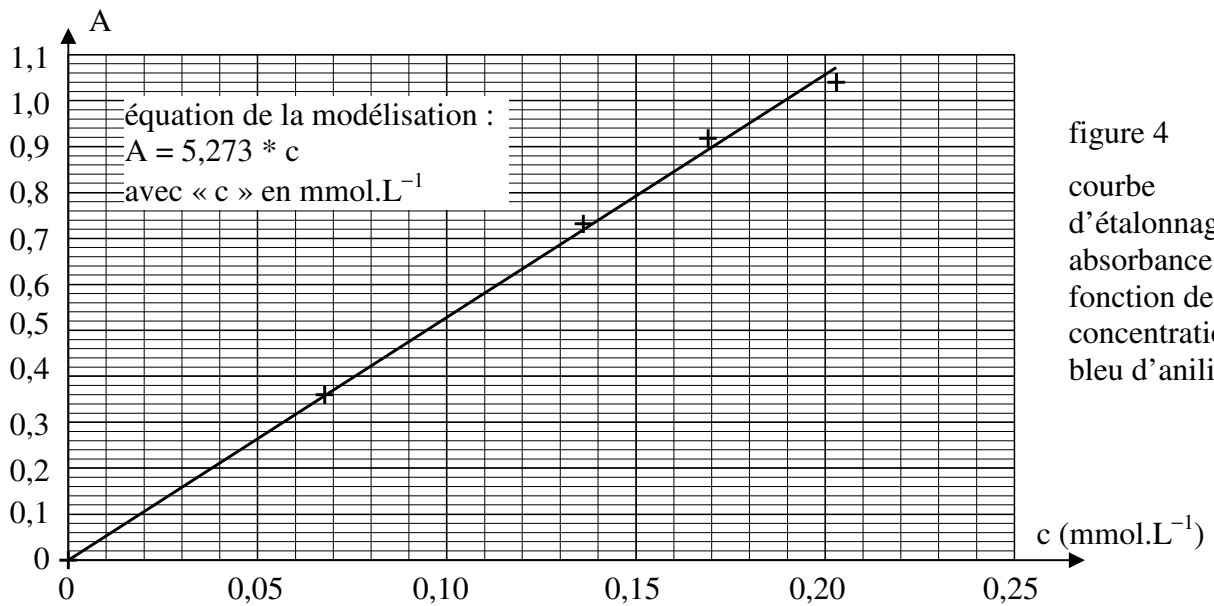


figure 4
courbe
d'étalonnage :
absorbance en
fonction de la
concentration en
bleu d'aniline

- 1.4 A 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.

équation de la modélisation : $A = 5,273 * c$ (avec « c » en mmol.L^{-1})
 $c = A / 5,273 = 0,9 / 5,273 = 0,17 \text{ mmol.L}^{-1}$

énoncé : on vide intégralement une cartouche d'encre dans une fiole jaugée de 200,0 mL
 $n(\text{aniline}) = c(\text{aniline}) * V_{\text{fiole}} = 0,17 * 0,2000 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.}$
 $m(\text{aniline}) = n(\text{aniline}) * M(\text{aniline}) = 3,4 \cdot 10^{-2} * 737,7 = 25 \text{ mg}$

2 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.

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

énoncé : $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq}) / \text{H}_3\text{Bleu}^{2-} (\text{aq})$ et $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) / \text{HSO}_3^- (\text{aq})$
énoncé : $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$ et $\text{HSO}_3^- (\text{aq})$ sont les réactifs

1ère ½ équation électronique : $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_3\text{Bleu}^{2-} (\text{aq})$

2ème ½ équation électronique : $\text{HSO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{HSO}_4^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

équation de réaction : $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq}) + \text{HSO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{Bleu}^{2-} (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$

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

énoncé : 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
énoncé : seuls les ions $\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$ sont responsables de la couleur de l'encre

en ajoutant des ions hydrogénosulfite au réactif bleu ($\text{HBleu}^{2-} (\text{aq})$) ont génère des produits incolores

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 $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- on suit l'évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ obtenue en fonction du temps (figure 5).

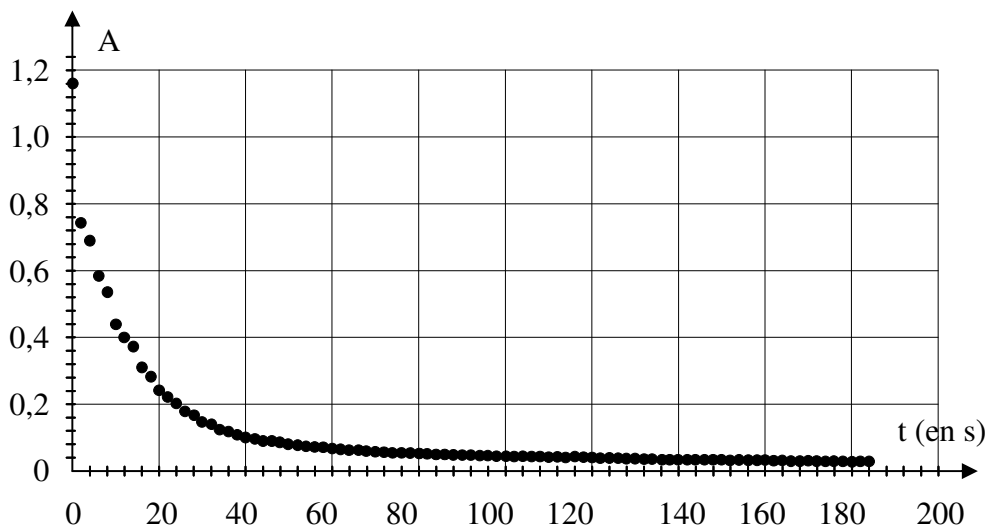


figure 5
évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

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.

masse de bleu d'aniline dans 5 gouttes d'encre

énoncé : 20 gouttes d'encre ont un volume de 1 mL
 x gouttes d'encre ont un volume de 0,75 mL
 $x = 20 * 0,75 = 15$ gouttes

énoncé : 0,75 mL d'encre contient 25 mg de bleu d'aniline
 15 gouttes d'encre contiennent 25 mg de bleu d'aniline

énoncé : on préparer une solution d'encre en mettant 5 gouttes qu'on dilue dans une fiole jaugée de 100,0 mL

15 gouttes d'encre contiennent 25 mg de bleu d'aniline
 5 gouttes d'encre contiennent « m » mg de bleu d'aniline
 $m = 5 * 25 / 15 = 8,3$ mg de bleu d'aniline

concentration molaire de la solution d'encre en bleu d'aniline

$$c(\text{bleu d'aniline}) = \frac{m(\text{bleu aniline})}{M(\text{bleu aniline}) * V_{\text{solution}}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-3}}{737,7 * 0,1000} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

quantité initiale de bleu d'aniline

énoncé : 4 mL de la solution d'encre

$$n(\text{bleu d'aniline}) = c(\text{bleu d'aniline}) * V(\text{solution encre}) = 1,1 \cdot 10^{-4} * 4 \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.}$$

quantité initiale d'hydrogénosulfite de sodium

énoncé : 1 mL de solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium de concentration $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$n(\text{HSO}_3^-) = c(\text{HSO}_3^-) * V(\text{HSO}_3^-)$$

$$n(\text{HSO}_3^-) = 9,0 \cdot 10^{-2} * 1 \cdot 10^{-3} = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

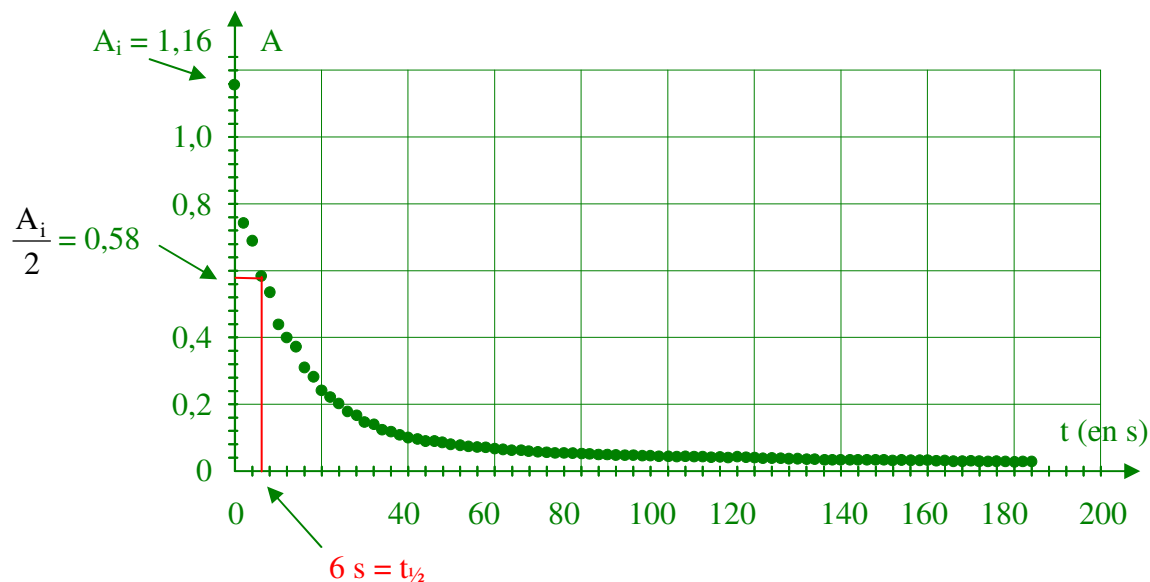
réactif limitant

équation de réaction : $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_3^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$

$$x_{\max} = \min \left(\frac{n_i(\text{bleu aniline})}{1}; \frac{n_i(\text{HSO}_3^{-})}{1} \right) = \min \left(\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{1}; \frac{9,0 \cdot 10^{-5}}{1} \right) = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.}$$

le bleu d'aniline est le réactif limitant

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



en pratique, une réaction lente cesse d'évoluer au bout d'une durée $> 6 * t_{1/2}$
il faudra 36 s pour que l'encre soit totalement effacée (ce qui est un peu long)