L'hélianthine, indicateur coloré

Bac S 2015 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Partie A. Choisir le terme qui qualifie la préparation de la solution d'acide sulfanilique : addition, dissolution ou dilution.

On introduit un solide pur (l'acide sulfanilique) dans un solvant (l'eau) pour obtenir une solution.

Il s'agit d'une **dissolution**.

PIÈGE
Confondre avec une dilution : diluer, c'est ajouter du solvant à une solution déjà préparée pour en diminuer la concentration. Ici, on part d'un solide.

2.1 Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler la solution de nitrite de sodium ?

Données utiles fiche de sécurité du nitrite de sodium : trois pictogrammes (tête de mort, flamme sur un cercle, arbre et poisson morts), mention « DANGER »

Les trois pictogrammes indiquent que le nitrite de sodium est :

- **toxique** : porter une blouse, des gants et des lunettes de protection, ne pas pipeter à la bouche ;
- **comburant** : le tenir éloigné de toute flamme et de tout produit combustible ;
- **dangereux pour l'environnement** : ne pas le jeter à l'évier, verser les restes dans un bidon de récupération.

Gants, lunettes et blouse ; loin des combustibles ; déchets récupérés.

MÉTHODE
Pour une question de sécurité : nommer chaque pictogramme de la fiche, puis associer à chacun une précaution concrète. Une liste d'équipements sans lien avec les dangers ne suffit pas.

2.2 Quelle verrerie est la plus adéquate pour mesurer les 20 mL d'acide chlorhydrique : bécher 100 mL, pipette jaugée 20 mL, éprouvette graduée 25 mL ou fiole jaugée 20 mL ?

Le volume est donné sans grande précision (« 20 mL ») et l'acide chlorhydrique est introduit en excès (voir question 2.4) : une verrerie jaugée, très précise, n'est pas nécessaire. Le bécher, lui, n'est pas un instrument de mesure.

On choisit l'**éprouvette graduée de 25 mL**.

COMPRENDRE
Une fiole jaugée sert à préparer une solution de volume donné, pas à prélever : une partie du liquide reste sur ses parois quand on la vide.

2.3 La transformation étant totale, écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide nitreux et préciser la nature de cette réaction.

L'ion nitrite NO_2^- réagit avec l'ion oxonium H_3O^+ apporté par l'acide chlorhydrique :

$$NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow HNO_2(aq) + H_2O(l)$$

L'acide H_3O^+ cède un ion H^+ à la base NO_2^-.

C'est une **réaction acide-base** (transfert d'un ion H^+).

PIÈGE
Écrire une double flèche : la transformation est annoncée totale, l'équation s'écrit avec une flèche simple.

COMPRENDRE
Les couples mis en jeu sont H_3O^+ / H_2O et HNO_2 / NO_2^-. Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation.

2.4 Montrer que la quantité de matière d'acide nitreux formé lors de sa préparation est égale à $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Données utiles nitrite de sodium : $C_1 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_1 = 10$ mL ; acide chlorhydrique : $C_2 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_2 = 20$ mL

Quantités initiales des réactifs :

$n_i(\text{NO}_2^-) = C_1V_1 = 2{,}0 \times 10 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol

$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2V_2 = 2{,}0 \times 20 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n_i(\text{NO}_2^-) < n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$: l'ion nitrite est le réactif limitant, donc $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

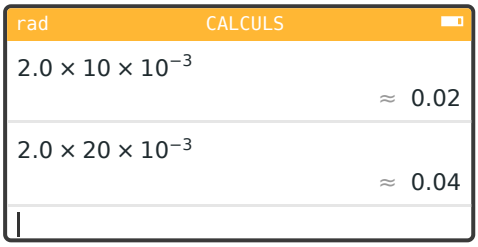
La transformation est totale : $n_f(\text{HNO}_2) = x_{max}$.

$n(\text{HNO}_2) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Calculer seulement C_1V_1 sans comparer à la quantité d'ions H_3O^+ : il faut prouver que l'ion nitrite est bien le réactif limitant.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations. Il reste $4{,}0 \times 10^{-2} - 2{,}0 \times 10^{-2} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ : ils serviront à la diazotation.

À LA CALCULATRICE



3 Quel est le réactif en défaut dans l'étape de diazotation ? En déduire la quantité d'ions aryldiazonium formés.

Données utiles $m = 1{,}0$ g d'acide sulfanilique ; $M = 173{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n(\text{HNO}_2) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.4) ; $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ restant $= 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.4)

Quantité initiale d'acide sulfanilique :

$$n_i(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}0}{173{,}1} = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Les deux autres réactifs, HNO_2 et H_3O^+, sont présents à raison de $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol chacun.

Dans l'équation de diazotation, les trois réactifs ont le même nombre stœchiométrique 1 : le réactif en défaut est celui dont la quantité est la plus petite, soit l'**acide sulfanilique**.

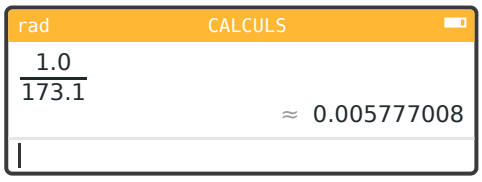
Une mole d'acide sulfanilique consommée donne une mole d'ions aryldiazonium ; la réaction étant supposée totale :

$n(\text{aryldiazonium}) = n_i(\text{acide}) = 5{,}8 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Oublier le troisième réactif H_3O^+ : il n'en reste que $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol après la préparation de l'acide nitreux, et non $4{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

COMPRENDRE
La masse $1{,}0$ g n'a que deux chiffres significatifs : le résultat aussi, malgré la masse molaire donnée avec quatre.

À LA CALCULATRICE



1.1 Partie B. On introduit quelques gouttes d'hélianthine dans une solution aqueuse incolore de pH égal à 5. Quelle couleur prend cette solution ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{HIn}\ /\ \mathrm{In}^-) = 3{,}7$; spectres UV-visible des deux formes ; étoile des couleurs

Forme présente. $\mathrm{pH} = 5 > \mathrm{p}K_a = 3{,}7$: la forme basique In^- prédomine dans la solution.

Radiations absorbées. Sur le spectre de In^-, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} \approx 460$ nm, ce qui correspond, d'après l'étoile des couleurs, à des radiations bleues (entre le violet et le bleu).

Couleur perçue. Une solution a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur l'étoile : en face du bleu se trouve l'orangé, en face du violet le jaune.

À pH = 5, la solution est **jaune orangé**.

PIÈGE
Donner la couleur absorbée (bleu) comme couleur de la solution, ou lire le maximum sur la courbe de HIn (vers 510 nm), qui n'est pas la forme prédominante à ce pH.

MÉTHODE
Couleur d'une espèce à un pH donné : 1) situer le pH par rapport au $\mathrm{p}K_a$; 2) lire λ_{max} sur le spectre de la forme prédominante ; 3) prendre la couleur complémentaire.



1.1 · Diagramme de prédominance du couple HIn / In⁻

1.2 On admet que les teintes se superposent si aucune des deux formes n'a une concentration supérieure à dix fois celle de l'autre. Déterminer la zone de virage.

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 3{,}7$

Pour le couple $\mathrm{HIn}\ /\ \mathrm{In}^-$:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]}$$

Aucune forme ne l'emporte tant que $\dfrac{1}{10} \leqslant \dfrac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]} \leqslant 10$.

- Limite inférieure, $[\mathrm{HIn}] = 10\,[\mathrm{In}^-]$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{1}{10} = 3{,}7 - 1 = 2{,}7$
- Limite supérieure, $[\mathrm{In}^-] = 10\,[\mathrm{HIn}]$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log 10 = 3{,}7 + 1 = 4{,}7$

Zone de virage : $2{,}7 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 4{,}7$, soit $\mathrm{p}K_a \pm 1$.

PIÈGE
Inverser le quotient : dans le logarithme, la base In^- est au numérateur et l'acide HIn au dénominateur.

COMPRENDRE
La zone réelle (3,1 à 4,4) est plus étroite et décalée : la forme acide, qui absorbe davantage (pic à 2,0 contre 1,2), impose sa teinte plus longtemps que ne le prévoit le seul rapport des concentrations.

2 Titrage de l'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium, suivi par pH-métrie : aurait-on pu utiliser l'hélianthine pour détecter l'équivalence ?

Données utiles courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$; zone de virage réelle de l'hélianthine : de pH = 3,1 à pH = 4,4

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence pH_E (elle se situe alors dans le saut de pH).

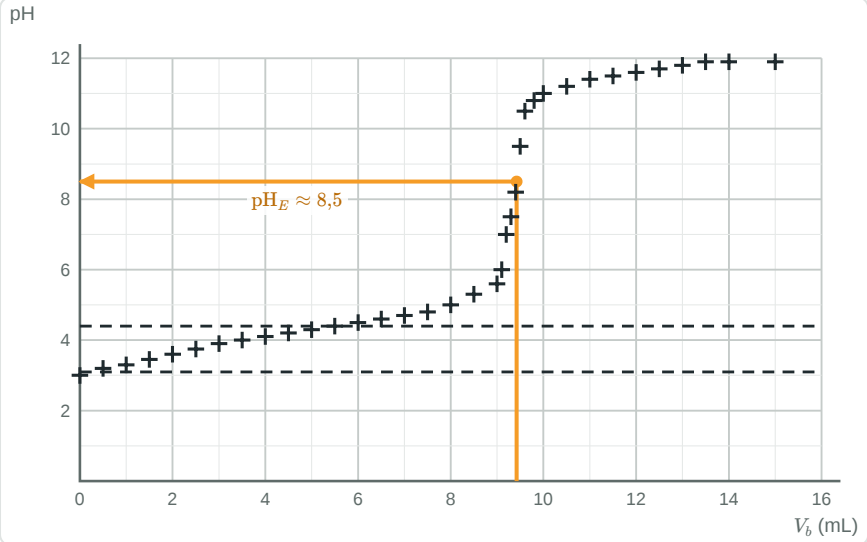
Sur la courbe, le saut de pH se produit pour $V_b \approx 9{,}4$ mL ; il s'étend de $\text{pH} \approx 6$ à $\text{pH} \approx 10{,}5$, et son milieu donne $\text{pH}_E \approx 8{,}5$.

Cette valeur est très supérieure à 4,4. L'hélianthine changerait de couleur progressivement, entre $V_b = 0$ et $V_b \approx 5{,}5$ mL (pH passant de 3,1 à 4,4), donc bien avant l'équivalence.

Non : $\text{pH}_E \approx 8{,}5$ n'appartient pas à la zone de virage $[3{,}1\ ;\ 4{,}4]$.

PIÈGE
Comparer la zone de virage au pH initial ou final de la courbe. Seul le pH à l'équivalence compte.

COMPRENDRE
À l'équivalence, la solution contient l'ion benzoate, une base : $\text{pH}_E > 7$. Il faut un indicateur qui vire en milieu basique, comme la phénolphtaléine (virage entre 8,2 et 10).



2 · Courbe de titrage du sujet : équivalence (orange) et zone de virage de l'hélianthine (tirets)