Indigo et carmin d'indigo

Bac 2022 Amérique du Nord Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

A.1 Sur le document réponse, entourer les groupes caractéristiques sur la formule topologique de l'indigo et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

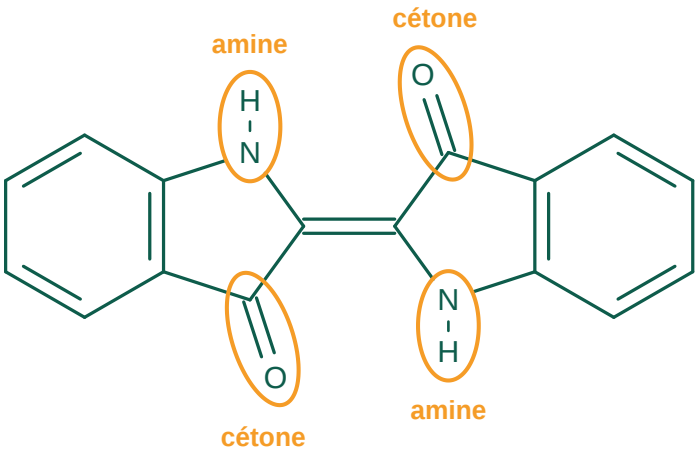
La molécule d'indigo porte deux types de groupes caractéristiques, chacun présent deux fois :

- le groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$, dont le carbone est lié à deux atomes de carbone : famille des **cétones** ;
- le groupe amine $\mathrm{N{-}H}$: famille des **amines**.

Deux groupes carbonyle (famille des cétones) et deux groupes amine (famille des amines).

PIÈGE
Répondre « aldéhyde » pour $\mathrm{C{=}O}$: dans un aldéhyde, le carbone du groupe porte un atome d'hydrogène. Ici il est lié à deux carbones, donc c'est une cétone.

COMPRENDRE
Les cycles benzéniques et la double liaison $\mathrm{C{=}C}$ centrale ne sont pas des groupes caractéristiques au programme : on ne les entoure pas.



A.1 · Document réponse : groupes caractéristiques de l'indigo entourés et familles nommées

A.2 Déterminer les quantités de matière introduites de 2-nitrobenzaldéhyde et d'acétone.

Données utiles $m_1 = 0{,}50$ g ; $M_1 = 151{,}1$ g · mol^{-1} ; $V_2 = 5{,}0$ mL ; $\rho_2 = 1{,}05$ g · cm^{-3} ; $M_2 = 58{,}1$ g · mol^{-1}

2-nitrobenzaldéhyde (solide, indice 1) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{0{,}50}{151{,}1} = 3{,}3 \times 10^{-3}$ mol

Acétone (liquide, indice 2) : sa masse est $m_2 = \rho_2 V_2$, avec $1\ \mathrm{cm^3} = 1\ \mathrm{mL}$, donc

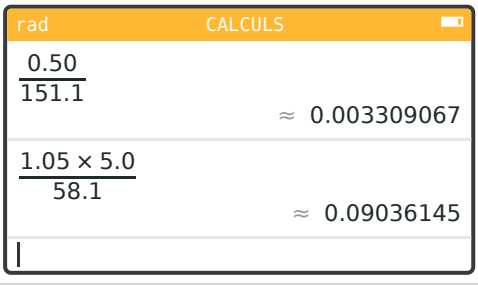
$$n_2 = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} = \frac{1{,}05 \times 5{,}0}{58{,}1} = 9{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$n_1 = 3{,}3 \times 10^{-3}$ mol et $n_2 = 9{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Convertir le volume en litres tout en gardant ρ en g · cm^{-3} : le résultat serait mille fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse $0{,}50$ g et le volume $5{,}0$ mL, qui sont les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



A.3 En supposant la transformation totale, identifier le réactif limitant et en déduire la masse maximale d'indigo qui peut être obtenue.

Données utiles n_1 et n_2 (A.2) ; $M_{\text{indigo}} = 262{,}3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ions hydroxyde en excès

Les deux réactifs ont le même nombre stœchiométrique, 2. On compare donc :

$\dfrac{n_1}{2} = 1{,}7\times10^{-3}\ \text{mol}$ et $\dfrac{n_2}{2} = 4{,}5\times10^{-2}\ \text{mol}$

$\dfrac{n_1}{2} < \dfrac{n_2}{2}$: le **2-nitrobenzaldéhyde** est le réactif limitant, et $x_{\max} = \dfrac{n_1}{2}$.

L'équation donne une mole d'indigo pour deux moles de 2-nitrobenzaldéhyde : $n_{\text{indigo}} = x_{\max}$.

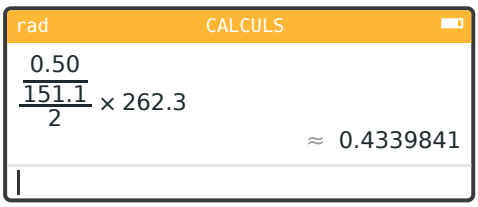
$$m_{\max} = \frac{n_1}{2}\times M_{\text{indigo}} = \frac{0{,}50}{2\times151{,}1}\times262{,}3 = 0{,}43\ \text{g}$$

Réactif limitant : 2-nitrobenzaldéhyde ; $m_{\max} = 0{,}43\ \text{g}$

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant le 2-nitrobenzaldéhyde et écrire $n_{\text{indigo}} = n_1$: la masse trouvée serait doublée.

MÉTHODE
Réactif limitant : diviser chaque quantité initiale par son nombre stœchiométrique ; le plus petit quotient désigne le réactif limitant et donne $x_{\max}$.

À LA CALCULATRICE



A.4 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 0{,}35\ \text{g}$; $m_{\max} = 0{,}43\ \text{g}$ (A.3)

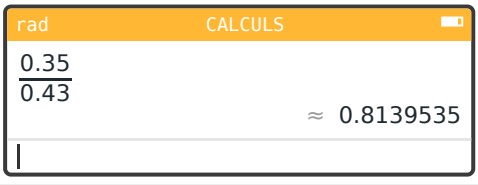
Le rendement compare la masse obtenue à la masse maximale :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\max}} = \frac{0{,}35}{0{,}43} = 0{,}81$$

$\eta = 0{,}81$, soit $81\ \%$

COMPRENDRE
Un rendement inférieur à 100 % s'explique ici par les pertes lors de la filtration et des rinçages, ou par une transformation qui n'est pas terminée au bout de 5 min.

À LA CALCULATRICE



B.1 Écrire le couple oxydant-réducteur de l'indigo et la demi-équation électronique associée.

L'indigo Ind est la forme oxydée, IndH_2 la forme réduite : le couple s'écrit $\text{Ind}\,(\text{s})\ /\ \text{IndH}_2\,(\text{aq})$.

$$\text{Ind}\,(\text{s}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = \text{IndH}_2\,(\text{aq})$$

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours oxydant / réducteur. Écrire IndH_2 / Ind inverse les rôles.

MÉTHODE
Demi-équation : équilibrer les atomes d'hydrogène avec H^+, puis les charges avec des électrons. Deux H gagnés, donc deux H^+ et deux électrons.

B.2 Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'indigo et les ions dithionite.

Données utiles $S_2O_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) = 2\,SO_3^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$

L'indigo est réduit, l'ion dithionite est oxydé :

$Ind(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- = IndH_2(aq)$

$S_2O_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) = 2\,SO_3^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Chaque demi-équation met en jeu deux électrons : on les additionne membre à membre, puis on simplifie les ions H^+ (2 à gauche, 4 à droite).

$$Ind + S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow IndH_2 + 2\,SO_3^{2-} + 2\,H^+$$

PIÈGE
Laisser des H^+ des deux côtés ou des électrons dans l'équation finale. Vérifier les charges : -2 à gauche, $2 \times (-2) + 2 = -2$ à droite.

B.3 Nommer l'oxydant mis en jeu lorsque le tissu imprégné de $IndH_2$ est exposé à l'air.

$IndH_2$ est oxydé au contact de l'air : il cède des électrons à un oxydant présent dans l'air.

L'oxydant est le dioxygène O_2 de l'air.

C.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide HIn avec l'eau.

L'acide HIn cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+ / H_2O).

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons In^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

PIÈGE
Utiliser le couple H_2O / HO^- : face à un acide, l'eau est une base et se transforme en H_3O^+, pas en HO^-.

C.2 Déterminer le taux d'avancement final τ et le relier au caractère total ou non total de la transformation.

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$; $pH = 6{,}3$; $V = 100{,}0\ mL$

Avancement final : $x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f\,V = 10^{-pH}\,c^\circ\,V$.

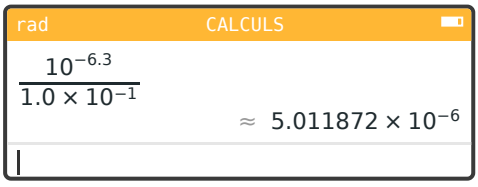
Avancement maximal (tout l'acide consommé) : $x_{max} = c\,V$.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-pH}\,c^\circ}{c} = \frac{10^{-6{,}3}}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 5{,}0 \times 10^{-6}$$

$\tau = 5{,}0 \times 10^{-6} \ll 1$: la transformation est non totale (très limitée), HIn est un acide faible.

COMPRENDRE
Le volume V se simplifie : τ ne dépend que du pH et de c. Une transformation totale donnerait $\tau = 1$, donc un pH égal à $-\log c = 1{,}0$.

À LA CALCULATRICE



C.3 Montrer qu'à l'équilibre $K_A = \dfrac{(10^{-\mathrm{pH}})^2}{(c - 10^{-\mathrm{pH}}) \times c^\circ}$, avec $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Pour la réaction de C.1, la constante d'acidité s'écrit :

$$K_A = \frac{[\mathrm{In^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}} \times c^\circ}$$

Cette réaction étant la seule, elle forme autant d'ions $\mathrm{In^-}$ que d'ions $\mathrm{H_3O^+}$: $[\mathrm{In^-}]_{\text{éq}} = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = 10^{-\mathrm{pH}}$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$).

Conservation de la matière : l'acide apporté est soit resté HIn, soit devenu $\mathrm{In^-}$, donc $[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}} = c - [\mathrm{In^-}]_{\text{éq}} = c - 10^{-\mathrm{pH}}$.

En remplaçant :

$K_A = \dfrac{(10^{-\mathrm{pH}})^2}{(c - 10^{-\mathrm{pH}}) \times c^\circ}$, qui est bien l'expression attendue.

PIÈGE
Écrire $[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}} = c$ sans justifier : la concentration apportée c n'est pas la concentration à l'équilibre, même si l'écart est ici très faible.

MÉTHODE
Pour un « montrer que » sur K_A : 1) quotient de réaction à l'équilibre ; 2) égalité des concentrations des produits ; 3) conservation de la matière pour l'acide restant.

C.4 Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A du couple HIn / $\mathrm{In^-}$. En déduire la valeur de son $\mathrm{p}K_A$.

Données utiles $\mathrm{pH} = 6{,}3$; $c = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

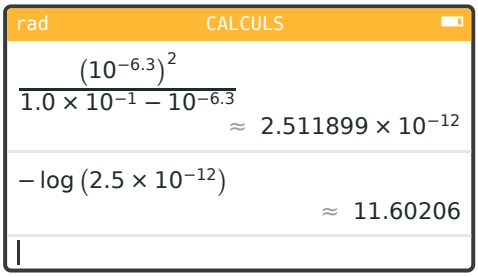
$$K_A = \frac{(10^{-6{,}3})^2}{(1{,}0 \times 10^{-1} - 10^{-6{,}3}) \times 1} = 2{,}5 \times 10^{-12}$$

$$\mathrm{p}K_A = -\log K_A = -\log(2{,}5 \times 10^{-12}) = 11{,}6$$

$K_A = 2{,}5 \times 10^{-12}$ et $\mathrm{p}K_A = 11{,}6$

COMPRENDRE
K_A est sans unité. Comme $10^{-\mathrm{pH}} \ll c$, on a pratiquement $K_A = (10^{-\mathrm{pH}})^2 / c$, soit $\mathrm{p}K_A = 2\,\mathrm{pH} + \log c = 12{,}6 - 1{,}0$.

À LA CALCULATRICE



C.5 Tracer le diagramme de prédominance du carmin d'indigo avec les espèces et leur couleur. Discuter de son utilisation pour le titrage d'un acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 11{,}6$ (C.4) ; courbe $\mathrm{pH} = f(V)$ du titrage

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme acide HIn (bleue) prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, c'est la forme basique $\mathrm{In^-}$ (jaune). Le changement de teinte se produit autour de $\mathrm{pH} = 11{,}6$.

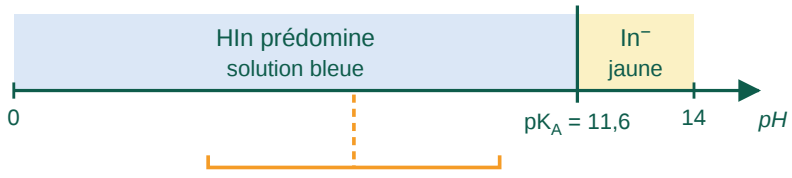
Sur la courbe de titrage, le saut de pH a lieu à $V_E = 10$ mL : le pH passe d'environ 4 à environ 10, avec $\mathrm{pH}_E \approx 7$.

Un indicateur convient si sa zone de virage est contenue dans le saut de pH. Ici, juste après l'équivalence, le pH vaut environ 10 : la solution est encore bleue. Le pH n'approche $11{,}6$ que bien plus tard et très lentement (il vaut à peine $11{,}5$ à $V = 20$ mL).

Le carmin d'indigo n'est pas adapté à ce titrage : son virage ($\mathrm{pH} \approx 11{,}6$) se situe hors du saut de pH.

PIÈGE
Se contenter du diagramme. La question demande aussi une discussion : il faut lire des valeurs de pH sur la courbe et conclure.

MÉTHODE
Choix d'un indicateur coloré : repérer le saut de pH et pH_E sur la courbe, puis vérifier que la zone de virage (autour du $\mathrm{p}K_A$ de l'indicateur) est à l'intérieur du saut.



C.5 · Diagramme de prédominance du carmin d'indigo, comparé au saut de pH du titrage

D.1 Déterminer la longueur d'onde adaptée à la réalisation du dosage spectrophotométrique dans le domaine visible.

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption. Dans le visible (400 nm à 800 nm), le spectre présente un seul pic, dont le sommet est à environ 610 nm.

$\lambda_{\max} \approx 610 \text{ nm}$

PIÈGE
Choisir le pic le plus haut du spectre, vers 290 nm : il est dans l'ultraviolet, hors du domaine visible demandé.

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, l'absorbance est la plus grande et varie peu avec λ : les mesures sont plus précises.

D.2 Justifier la couleur du carmin d'indigo.

Le carmin d'indigo absorbe surtout les radiations voisines de 610 nm, c'est-à-dire dans l'orange (620 nm sur le cercle chromatique).

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, diamétralement opposée sur le cercle chromatique : en face de l'orange se trouve le bleu.

La solution absorbe dans l'orange, elle apparaît donc bleue.

PIÈGE
Confondre couleur absorbée et couleur perçue : une solution bleue n'absorbe pas le bleu, elle le laisse passer.

D.3 Décrire le protocole pour préparer 50 mL de la solution S_3 à partir de la solution mère S_m.

Données utiles $c_m = 80{,}0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_3 = 40{,}0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_3 = 50$ mL ; verrerie disponible

Lors d'une dilution, la masse de soluté se conserve : $c_m V_m = c_3 V_3$, donc

$$V_m = \frac{c_3 V_3}{c_m} = \frac{40{,}0 \times 50}{80{,}0} = 25 \text{ mL}$$

Protocole :

- verser un peu de solution mère S_m dans un bécher de 50 mL ;
- prélever 25 mL de S_m avec la pipette jaugée de 25 mL, munie d'une propipette ;
- les introduire dans la fiole jaugée de 50 mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

Prélever $V_m = 25$ mL à la pipette jaugée de 25 mL, puis compléter à 50 mL dans la fiole jaugée de 50 mL.

PIÈGE
Prélever avec une éprouvette graduée ou préparer la solution dans un bécher : seule la verrerie jaugée (pipette, fiole) garantit la précision de la concentration.

COMPRENDRE
Le facteur de dilution vaut $c_m/c_3 = 2$: la fiole doit avoir un volume double de celui de la pipette.

D.4 Déterminer le volume de la solution S que l'on peut injecter sans danger en une journée à un patient de 70 kg.

Données utiles tableau des absorbances de S_1 à S_5 ; S diluée 200 fois donne S_d, d'absorbance $A = 0{,}75$; DJA $= 5{,}0$ mg par jour et par kg ; $m_{\text{patient}} = 70$ kg

Droite d'étalonnage. On place les cinq points $(c_m\,;A)$ sur le papier millimétré : ils sont alignés avec l'origine, la loi de Beer-Lambert $A = k\,c_m$ est vérifiée. La droite tracée passe par l'origine et par le point $(40{,}0\,;0{,}80)$:

$$k = \frac{0{,}80}{40{,}0} = 0{,}020\ \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$$

Concentration de la solution diluée S_d. $c_d = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}75}{0{,}020} = 37{,}5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (valeur retrouvée par lecture graphique).

Concentration de la solution S. Elle est 200 fois plus concentrée :

$$c_S = 200 \times 37{,}5 = 7{,}5\times10^{3}\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1} = 7{,}5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Masse maximale par jour. $m_{\max} = \text{DJA}\times m_{\text{patient}} = 5{,}0\times70 = 3{,}5\times10^{2}\ \text{mg}$

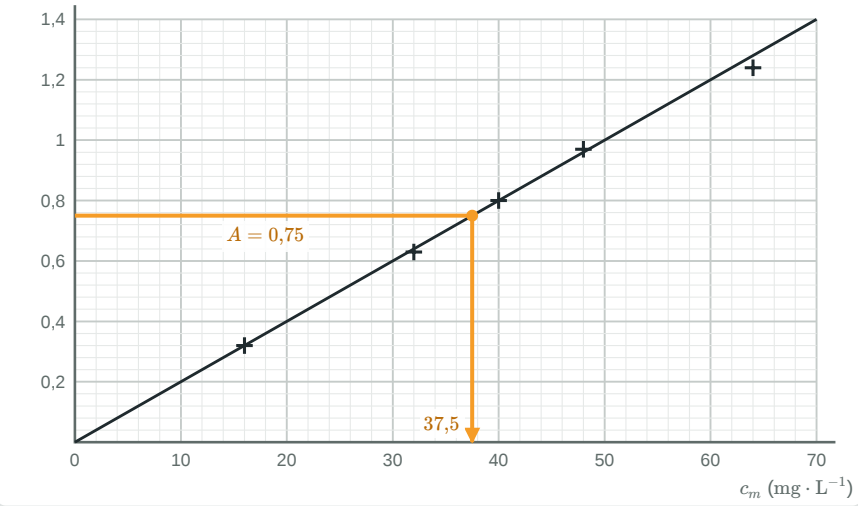
Volume maximal. $V_{\max} = \dfrac{m_{\max}}{c_S} = \dfrac{3{,}5\times10^{2}}{7{,}5\times10^{3}} = 4{,}7\times10^{-2}\ \text{L}$

On peut injecter au maximum $V_{\max} \approx 47\ \text{mL}$ de solution S par jour.

PIÈGE
Oublier la dilution : l'absorbance mesurée est celle de S_d, pas de S. Sans le facteur 200, on trouverait un volume de plus de 9 L.

COMPRENDRE
Selon la droite tracée, c_d se lit entre 37 et 38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et le volume vaut 46 à 47 mL : toute valeur de cet ordre, obtenue par une démarche cohérente, est acceptée.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (étalonnage, concentration diluée, concentration réelle, masse autorisée, volume) et garder les masses dans la même unité du début à la fin.



D.4 · Droite d'étalonnage tracée sur le papier millimétré et lecture pour $A = 0{,}75$

À LA CALCULATRICE

