

## EXERCICE I : L'HÉLIANTHINE, INDICATEUR COLORÉ (5 points)

## Partie A : Première étape de la synthèse de l'hélianthine

1. (0,25) La solution d'acide sulfanilique a été préparée par **dissolution** (solide dans de l'eau).

2.1. (0,25) D'après les pictogrammes de sa fiche de sécurité, la solution de nitrite de sodium est :

- dangereuse : il faut porter des gants de protection (lunettes et blouses obligatoires),
- un comburant : il faut éviter de l'approcher d'un combustible,
- néfaste pour l'environnement : il ne faut pas la jeter à l'évier.

2.2. (0,5) Pour mesurer un volume de 20 mL (donc peu précis), il faut utiliser une éprouvette graduée de 25 mL. La pipette jaugée et la fiole jaugée de 20,0 mL sont certes utilisables, mais elles sont d'une grande précision inutile ici.

2.3. (0,5) La préparation de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  se fait par réaction d'une solution aqueuse de nitrite de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$ ) avec l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) selon l'équation de réaction :  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Il s'agit d'une **réaction acido-basique** car il y a eu **transfert d'un proton  $\text{H}^+$**  de l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  vers la base  $\text{NO}_2^-$ .

*Inutile d'écrire les ions spectateurs  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .*

2.4. (0,5)  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Pour déterminer la quantité de matière de produit  $\text{HNO}_2$ , il faut connaître les quantités de matière initiales des réactifs.

Notons NS le nitrite de sodium et AC l'acide chlorhydrique :

$$n(\text{NO}_2^-)_i = C_{\text{NS}} \cdot V(\text{NS})_i \quad \text{AN : } n(\text{NO}_2^-)_i = 2,0 \times 10 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = C_{\text{AC}} \cdot V(\text{AC})_i \quad \text{AN : } n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = 2,0 \times 20 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 40 \text{ mmol}$$

En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de réaction, on a

$$\frac{n(\text{NO}_2^-)_i}{1} < \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{1} \text{ donc les ions } \text{NO}_2^- \text{ constituent le réactif limitant.}$$

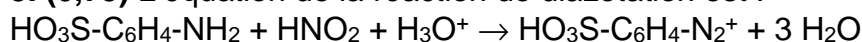
La transformation étant totale, on peut écrire :  $\frac{n(\text{HNO}_2)_f}{1} = \frac{n(\text{NO}_2^-)_i}{1}$

Ainsi,  $n(\text{HNO}_2)_f = n(\text{NO}_2^-)_i = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol}$

On peut aussi traiter cette question à l'aide d'un tableau d'avancement.

équation chimique		$\text{NO}_2^-(\text{aq}) +$	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	$\text{HNO}_2(\text{aq}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mmol)			
État initial	$x = 0$	$C_{\text{NS}} \cdot V(\text{NS})_i = 20$	$C_{\text{AC}} \cdot V(\text{AC})_i = 40$	0	0
En cours de transformation	$x$	$20 - x$	$40 - x$	$x$	$x$
État final	$x_{\text{max}} = 20$	$20 - x_{\text{max}} = 0$	$40 - x_{\text{max}} = 20$	20	20

3. (0,75) L'équation de la réaction de diazotation est :



La quantité de matière initiale d'ions oxonium est égale à la quantité de matière de  $\text{H}_3\text{O}^+$  restante à l'issue de la réaction précédente de synthèse du  $\text{HNO}_2$ . Soit  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = 20 \text{ mmol}$

La quantité de matière initiale d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est égale à celle formée lors de la réaction précédente. Soit  $n(\text{HNO}_2)_i = 20 \text{ mmol}$ .

Déterminons la quantité de matière initiale d'acide sulfanilique : notons AS l'acide sulfanidique,

$$n(\text{AS})_i = \frac{m(\text{AS})_i}{M(\text{AS})}$$

$$n(\text{AS})_i = \frac{1,0}{173,1} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5,8 \text{ mmol}$$

En tenant compte des nombres stœchiométriques de l'équation de réaction, on a

$$\frac{n(\text{AS})_i}{1} < \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{1} = \frac{n(\text{HNO}_2)_i}{1} \text{ et donc l'acide sulfanilique AS est le réactif limitant.}$$

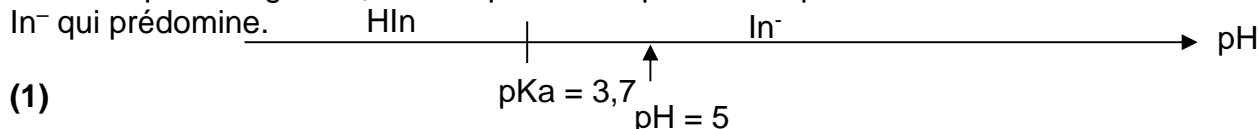
La transformation étant totale, il se forme autant d'ions aryldiazonium, qu'il y a initialement

$$\text{d'acide sulfanilique : } \frac{n(\text{HO}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+)_f}{1} = \frac{n(\text{AS})_i}{1} = 5,8 \text{ mmol}$$

## Partie B : Les couleurs de l'hélianthine

### 1. Couleur d'une solution

1.1. Si le pH est égal à 5, il est supérieur au  $\text{pK}_A$  du couple  $\text{HIn} / \text{In}^-$  : c'est donc la forme basique  $\text{In}^-$  qui prédomine.



La couleur d'une solution est la couleur complémentaire de la couleur principalement absorbée. Le spectre UV-visible montre que l'espèce  $\text{In}^-$  absorbe plus fortement vers 460 nm dans le domaine du bleu-violet et sera donc de la couleur complémentaire diamétralement opposée sur l'« étoile » des couleurs fournies, soit de **couleur jaune-orangé**.

1.2. (0,5) La zone de virage est en première approximation, délimitée par les valeurs de pH où  $[\text{HIn}] = 10 [\text{In}^-]$  et  $[\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}]$

En utilisant la relation  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$  appliquée au couple  $\text{HIn} / \text{In}^-$  :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{Pour } [\text{HIn}] = 10 [\text{In}^-] \text{ alors } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{1}{10} \right) = \text{pK}_A - 1$$

$$\text{Pour } [\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}] \text{ alors } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{10}{1} \right) = \text{pK}_A + 1$$

Ainsi, la zone de virage pour l'hélianthine serait comprise entre  $\text{pH} = 2,7$  et  $\text{pH} = 4,7$ .

### 2. Titrage colorimétrique (0,75)

Un indicateur colore est adapté à un titrage acido-basique si la valeur du pH à l'équivalence ( $\text{pH}_E$ ) est comprise dans la zone de virage de l'indicateur.

D'après la courbe fournie,  $\text{pH}_E \approx 9$  ce qui est très éloigné de la zone de virage : l'hélianthine ne conviendrait pas.

*Rq : la courbe de titrage n'étant pas en ANNEXE à rendre, il est inutile de faire la méthode des tangentes parallèles pour déterminer précisément les coordonnées du point d'équivalence du titrage car nous n'avons besoin de connaître que  $\text{pH}_E$  et non pas  $V_E$ .*

*Vous pouvez cependant revoir la méthode des tangentes avec cette animation : <http://labolycee.org/anims/methode-tangente.swf>*