

--	--



Le cristal violet est un colorant utilisé pour teindre le papier, comme encre (composante du noir) pour l'impression, pour les stylos à bille. Il est également employé pour coloriser les produits divers tels que les engrais, les anti-gels, des détergents ou dans la méthode de Gram pour la classification des bactéries (voir photo). Dans ce dernier cas, le cristal violet se fixe sur le peptidoglycane (composant de la membrane des bactéries à gram positif).

Le cristal violet, de formule brute  $C_{25}H_{30}N_3Cl$ , peut être synthétisé à partir de diméthylaniline  $C_8H_{11}N$  et de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ . Afin de voir comment on peut obtenir ce colorant, nous allons étudier le protocole pour réaliser sa synthèse, le procédé de sa purification, et enfin analyser par spectrophotométrie le résultat obtenu.

### I) La synthèse (et le protocole correspondant) :

(page / 9)

On désire réaliser la synthèse du cristal violet, voilà quelques renseignements utiles :

Données recueillies sur [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_violet](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_violet) par exemple pour le cristal violet

Données	Masse volumique $\rho$ (g.mL <sup>-1</sup> )	Formule brute	Masse molaire $M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Etat à 20°C
diméthylaniline	0,96	$C_8H_{11}N$	121	2	194	
Tétrachlorure de carbone	1,60	$CCl_4$	153	- 23	77	
Trichlorure d'aluminium		$AlCl_3$	133	192		
Cristal violet		$C_{25}H_{30}N_3Cl$	408	205		

Les températures de fusion et d'ébullition sont données à la pression de 1013 hPa.

Deux premières espèces sont cancérigènes, et doivent donc être manipulées sous la hotte en portant des gants.

Le (tri)chlorure d'aluminium, quant à lui, réagit violemment avec l'eau en dégageant du chlorure d'hydrogène, qui est un gaz toxique et corrosif. Il faudra donc également manipuler avec gants, lunettes de protection et sous la hotte.

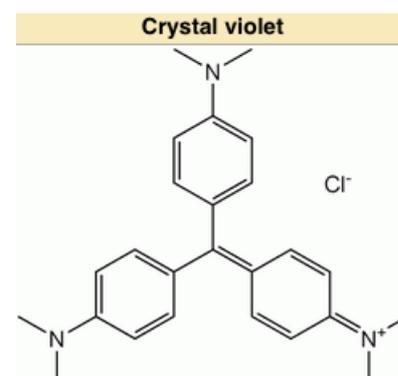
#### A) Etat physique d'un des réactifs, espèce colorée.

- 1) Expliquez pourquoi la diméthylaniline est à l'état liquide à 20°C, à la pression atmosphérique normale  $p = 1013$  hPa.

(/5)

- 2) Expliquez pourquoi, d'après la formule topologique ci-jointe, on peut penser, à juste titre, que le cristal violet est une espèce chimique colorée

(/4)



**B) Préparation du chlorure d'aluminium :****(page sur / 16)**

Au contact de la vapeur d'eau présente dans l'air, le chlorure d'aluminium s'hydrolyse facilement pour donner de l'alumine et du chlorure d'hydrogène.

1) Compléter l'équation de réaction en prenant 1 comme nombre stoechiométrique pour l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :

**(/2)**

2) Le chlorure d'aluminium doit d'abord être purifié par sublimation :

Protocole expérimental :

Dans un erlenmeyer, placer 1,0 g de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ).  
 Chauffer au bec Bunsen en le tenant avec des pinces en bois.  
*Le chlorure d'aluminium se sublime puis, après, cristallise sur les parois supérieures froides de l'erlenmeyer. Il reste généralement un petit caillou d'alumine au fond.*  
 Retourner doucement le récipient pour se débarrasser du petit caillou, le chlorure d'aluminium restant collé aux parois. Laisser refroidir quelques minutes dans un bain de glace.

La sublimation est un changement d'état, il caractérise le passage de l'état :

solide à liquide     liquide à solide     gazeux à solide     solide à gazeux

*Choisir la réponse correcte. Aucune justification n'est demandée. (/2)*

**C) Synthèse du cristal violet :**Protocole expérimental :

Préparer un mélange de 5,0 mL de diméthylalanine et 15 mL de  $\text{CCl}_4$ .  
 Verser ce mélange dans le premier erlenmeyer.  
*Diverses colorations apparaissent allant du rouge au violet.*  
 Agiter un peu l'erlenmeyer pour améliorer le contact entre les réactifs et le catalyseur ( $\text{AlCl}_3$ ).  
 Laisser reposer dans un bain de glace.  
*Un solide foncé précipite.*

*Remarque : un catalyseur est une espèce chique qui augmente grandement la vitesse de réaction mais n'apparaît ni comme réactif ni comme produit*

1) En se servant du tableau de données concernant les espèces chimiques, compléter l'équation de réaction puis le tableau d'avancement ci-dessous (sachant qu'au cours de la réaction, il se forme aussi du chlorure d'hydrogène, de formule brute  $\text{HCl}$ , à l'état gazeux). On utilisera seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\text{max}}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro, si nécessaire) :

Equation chimique		$3 \text{ C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\dots) + 1 \text{ CCl}_4 (\dots) \rightarrow \dots (\dots) + \dots (\dots)$				/3
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	$n_1 = 0,040$	$n_2 = 0,16$			/0,25
Etat en cours de transformation	x					
Etat final	x (max)					
		/0,5	/0,5	/0,5		/0,25

2) a) Comment, d'après l'énoncé du protocole, a été déterminée la quantité de matière de diméthylaniline initiale présente dans le tableau d'avancement. Retrouvez par le calcul cette valeur.

**(/4)**

b) Quel est le réactif limitant dans le cas du tableau d'avancement ci-dessus ?  
 (On déterminera la valeur de l'avancement maximal  $x_{(\text{max})}$ )

**(/3)**

## II) La purification du cristal violet :

(page sur / 10)

On décide de récupérer le cristal violet en réalisant un lavage avec des solvants appropriés puis une filtration avec un filtre Buchner. On place ensuite le produit obtenu à l'étuve. Ce produit est de couleur bleu violet.

1) Pourquoi utilise-t-on un procédé de filtration ?

(3)

2) Quel est l'intérêt de la filtration avec filtre Buchner (et le matériel associé) ?

(3)

## III) Analyse spectrophotométrique

Maintenant que le cristal violet est synthétisé et purifié, on peut vérifier la qualité du produit obtenu en le comparant avec du cristal violet industriel. Pour cela, on utilisera ici la spectrophotométrie.

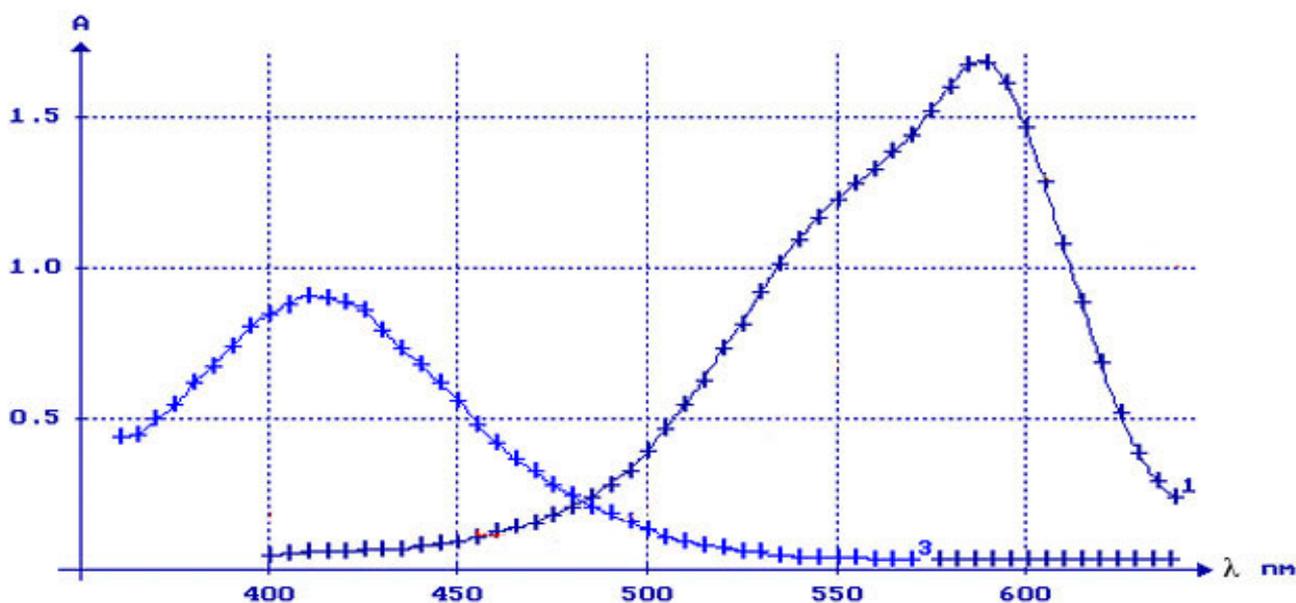
Suivant le pH de la solution aqueuse, la couleur du cristal violet n'est pas la même :

Au dessus de  $\text{pH} = 2,0$ , une solution aqueuse de cristal violet est bleu-violette.

A  $\text{pH} = 0,5$ , une solution aqueuse de cristal violet est d'une autre couleur.

Ci dessous sont représentées (Figure 1) les courbes (1 et 3) de l'absorbance du cristal violet (en solution aqueuse) en fonction de la longueur d'onde, à ces 2 pH différents :  $\text{pH} = 0,5$  et  $\text{pH} = 3,0$ , Ces courbes ont été réalisées, à  $25^\circ\text{C}$ , pour une même concentration molaire de cristal violet, en utilisant une cuve de  $1,0\text{ cm}$  de longueur.

Figure 1



1) Quelle est la courbe correspondant au cristal violet industriel, de couleur bleu-violette ? Argumentez.

(3)

2) Quelle est la couleur que peut aussi avoir le cristal violet industriel, à  $\text{pH} = 0,5$  ?

On ne demande aucune justification

(1)

Dans toutes les questions qui suivent (sur cette page), on s'intéressera à des solutions aqueuses de cristal violet, dont le pH a pour valeur :  $\text{pH} = 3,0$  :

3) a) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale pour le cristal violet industriel ?

Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer.

(/2,5)

3) b) A quelle longueur d'onde a lieu l'absorption maximale pour le cristal violet industriel ?

Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer.

(/2,5)

Une fois dissous le cristal violet dans l'eau, la solution aqueuse de ce colorant est acidifiée jusqu'à  $\text{pH} = 3,0$ . Le colorant, dans ce cas, a un coefficient d'extinction de  $87000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

4) Montrez que la valeur de la concentration molaire de la solution aqueuse de cristal violet utilisée est :

$C = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , si on utilise une cuve de 1,0 cm et si on admet que la loi de Beer Lambert est vérifiée.

(/3)

Si le rendement de la synthèse est de 100 %, on s'attend à obtenir 5,3 g de cristal violet. On récupère tout le solide séché présent dans l'étuve. On le pèse et en fait on ne récupère que 4,0 g, c'est à dire  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . On place la totalité de cette masse dans une fiole jaugée de 1000 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en prenant soin d'imposer une valeur de pH pour la solution égale à  $\text{pH} = 3,0$ .

On agite. On obtient ainsi une solution mère de concentration molaire  $C_m$ .

On veut obtenir 2,000 L d'une solution fille obtenue par dilution d'un facteur 1000 (on veut donc obtenir une solution fille de concentration 1000 fois plus faible que celle de la solution mère).

5) Quel volume de solution mère doit on utiliser ?

(/3)

Au cours de cette dilution, on a imposé une valeur de pH pour la solution égale à  $\text{pH} = 3,0$ .

6) Si on considère que la loi de Beer Lambert est applicable, quelle sera la valeur de l'absorbance de cette solution diluée ?

(/5)

7) Tracer, sur la figure 1, de manière qualitative la courbe de l'absorbance attendue pour la solution diluée en fonction de la longueur d'onde.

(/2)

**Correction : 2 sujets (voir en dessous correction) sur 53 pts prévues (mn élèves) ramene a 20.  
sur 48 pts réalité (mn élèves)**

**A photocopier sur format A3 (les 2 1<sup>ère</sup> page A4 en réduction + 2 suivantes)**

### A) Etat physique d'un des réactifs, espèce colorée.

1) Expliquez pourquoi la diméthylaniline (*autre énoncé : le tétrachlorure de carbone*) est à l'état liquide à 20°C, à la pression atmosphérique normale  $p = 1013 \text{ hPa}$ . (1/5)

réponse :

La diméthylaniline est à l'état liquide car  $T_{\text{fusion}} < 20^\circ\text{C} < T_{\text{ébullition}}$  (inégalité 3\*1), où la fusion est le changement d'état correspondant au passage de l'état solide à liquide (1), où l'ébullition est le changement d'état correspondant au passage de l'état liquide à gaz (1).

*autre énoncé : le tétrachlorure de carbone : même raisonnement*

2) Expliquez pourquoi, d'après la formule topologique ci-jointe, on peut penser à juste titre que le cristal violet est une espèce chimique colorée. (1/4)

réponse : grand nombre (1) de doubles liaisons conjuguées (2) (ici 10) (0,5) les montrer sur formule topologique (0,5)

### B) Préparation du chlorure d'aluminium :

1) Compléter l'équation de réaction en prenant 1 comme nombre stoechiométrique pour l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :

réponse :  $2 \text{ AlCl}_3 (\text{s}) + 3 \text{ H}_2\text{O} (\text{liq}) \rightarrow 6 \text{ HCl} (\text{g}) + 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$  (1/2)

3 nb corrects : (2) si 2 nb corrects : (0,5) si 1 nb corrects : (0)

2) Le chlorure d'aluminium doit d'abord être purifié par sublimation : *Aucune justification n'est demandée.*

La sublimation est un changement d'état qui caractérise le passage de l'état : **solide à gazeux (2)**. Remarque : on le recueille lors de la solidification (passage du gaz au solide sur les parois froides de l'eren) **Si gazeux à solide (1)**. (1/2)

1) Compléter l'équation de réaction puis le tableau d'avancement ci-dessous (sachant qu'au cours de la réaction, il se forme aussi du chlorure d'hydrogène, de formule brute HCl, à l'état gazeux). On utilisera seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\text{max}}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro, si nécessaire) :

Equation chimique		$3 \text{ C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq}) + 1 \text{ CCl}_4 (\text{liq}) \rightarrow 1 \text{ C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} (\text{s}) + 3 \text{ HCl} (\text{g})$ <i>= 6*0,5 = /3 si 1 formule brute fausse -2, nb stoechiométrique faux -1</i>			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_1 = 0,040$	$n_2 = 0,16$	0	0 /0,25
Etat en cours de transformation	x	$n_1 - 3x$	$n_2 - x$	x	3x
Etat final	x (max)	$n_1 - 3x_{(\text{max})}$ /0,5	$n_2 - x_{(\text{max})}$ /0,5	$x_{(\text{max})}$ /0,5	$3x_{(\text{max})}$ /0,25

2) a) Comment, d'après l'énoncé du protocole, a été déterminée la quantité de matière de diméthylaniline initiale présente dans le tableau d'avancement Retrouvez par le calcul cette valeur. (1/4)

réponse :

$m(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) = V(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) * \rho (\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) = 5,0 * 0,96 = 4,8 \text{ g}$  d'où  $n(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) = m(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) / M(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} (\text{liq})) = 4,8 / 121 = 0,040 \text{ mol}$

*autre énoncé de dichlorométhane*

$m(\text{CCl}_4 (\text{liq})) = V(\text{CCl}_4 (\text{liq})) * \rho (\text{CCl}_4 (\text{liq})) = 15 * 1,60 = 24 \text{ g}$  d'où  $n(\text{CCl}_4 (\text{liq})) = m(\text{CCl}_4 (\text{liq})) / M(\text{CCl}_4 (\text{liq})) = 24 / 153 = 0,16 \text{ mol}$   
(0,25) (0,5) (0,25\*2) (0,75) (0,25) (0,5) (0,25\*2) (0,75)

b) Quel est le réactif limitant dans le cas du tableau d'avancement ci-dessus ? (On déterminera la valeur de l'avancement maximal  $x_{(\text{max})}$ ). (1/3)

$n_1 - 3x_{(\text{max})} = 0$  d'où  $x_{(\text{max})} = n_1 / 3$  ou  $n_2 - x_{(\text{max})} = 0$  donc + petit :  $x_{(\text{max})} = 0,040 / 3 = 0,013 \text{ mol}$  d'où réactif limitant : diméthylaniline (1) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5)

Remarque :  $n_1 = 0,040 \text{ mol}$ ,  $m_1 = 4,8 \text{ g}$

La quantité de matière attendue est  $n_{\text{cristal violet}} = 0,013 \text{ mol}$ , soit  $m_{\text{cristal violet}} = n_{\text{cristal violet}} * M_{\text{cristal violet}} = 0,013 * 408 = 5,3 \text{ g}$

### II) La purification du cristal violet :

1) Pourquoi utilise-t-on un procédé de filtration ? (1/3)

réponse : Pour récupérer le cristal violet (1) à l'état solide (1) (pour séparer (1) un solide d'un liquide).

2) Quel est l'intérêt de la filtration avec filtre Buchner (et le matériel associé) ? (1/3)

réponse : rapide ( 2 ), titration sous vide avec trompe à eau ( 1 )

### III) Analyse spectrophotométrique

1) Quelle est la courbe correspondant au cristal violet industriel, de couleur bleu-violet ? Argumentez. ( /3 )

réponse : courbe 1 ( 1 ), absorption dans le jaune ( 1 ) : couleur complémentaire résultante perçue : bleu violet. ( 1 )  
(autre énoncé : on ne demande aucune justification) courbe 1 ( 1 )

2) Quelle est la couleur que peut aussi avoir le cristal violet industriel, à pH = 0,5 ?  
On ne demande aucune justification : courbe 3 ( 1 ) ( /1 )

(autre énoncé : Argumentez)

réponse : courbe 3 ( 1 ), absorption bleu violet ( 1 ) : couleur complémentaire résultante perçue : jaune ( 1 )

3) a) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale pour le cristal violet industriel ?  
Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer. ( /2,5 )

réponse : A pH = 3,0, on mesure :  $A = 1,5 * 6,8 / 4,0 = 1,7$  ( 1,5 ) + trait rappel ( 1 ) ( oubli du symbole A : -0,5 )  
si erreur de courbe enlever -0,5

(autre énoncé pH = 0,5) A pH = 0,5, on mesure :  $A = 1,0 * 3,6 / 4,0 = 0,90$  ( 1,5 ) + trait rappel ( 1 )

3) b) A quelle longueur d'onde a lieu l'absorption maximale pour le cristal violet industriel ?  
Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer. ( /2,5 )

réponse : A pH = 3,0, on mesure :  $\lambda (\text{max}) = 550 + (1,8 * 50 / 2,5) = 586 \text{ nm}$  ( 1 ) valeur à 5 nm près ( 0,5 ) + trait rappel ( 1 )

(autre énoncé pH = 0,5) A pH = 0,5, on mesure :  $\lambda (\text{max}) = 400 + (0,6 * 50 / 2,5) = 412 \text{ nm}$  ( 1 ) valeur à 5 nm près ( 0,5 ) + trait rappel ( 1 )

Une fois dissous le cristal violet dans l'eau, la solution aqueuse de ce colorant est acidifiée jusqu'à pH = 3,0 (autre énoncé pH = 0,5). Le colorant, dans ce cas, a un coefficient d'extinction de  $87000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ . (autre énoncé valeur 45000)

4) Montrez que la valeur de la concentration molaire de la solution aqueuse de cristal violet utilisée est :  
 $C = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$ , si on utilise une cuve de 1,0 cm et si on admet que la loi de Beer Lambert est vérifiée. ( /3 )

réponse : A pH = 3,0,  $c = A / \epsilon \cdot \ell = 1,7 / 87000 = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$ , si  $A = c \cdot \epsilon \cdot \ell$  ( 0,75 )  
( 1 ) ( 2 \* 0,5 ) ( 1 ), si pas d'unité 0 si seulement vérification de l'expression ci dessus -0,5

(autre énoncé pH = 0,5) A pH = 0,5, on mesure :  $c = A / \epsilon \cdot \ell = 0,90 / 45000 = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$

Si le rendement de la synthèse est de 100 %, on s'attend à obtenir 5,3 g de cristal violet. On récupère tout le solide séché présent dans l'étuve. On le pèse et en fait on ne récupère que 4,0 g, c'est à dire  $1,0 * 10^{-2} \text{ mol}$ . On place la totalité de cette masse dans une fiole jaugée de 1000 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en prenant soin d'imposer une valeur de pH pour la solution égale à pH = 3,0.  
On agite. On obtient ainsi une solution mère de concentration molaire  $C_m$ .

On veut obtenir 2,000 L d'une solution fille obtenue par dilution d'un facteur 1000 (par rapport à la solution mère).

5) Quel volume de solution mère doit on utiliser ? ( /3 )

réponse :  $V(\text{mère}) = C_{\text{fille}} * V_{\text{fille}} / C_{\text{mère}} = V_{\text{fille}} / 1000 = 2000 / 1000 = 2,0 \text{ mL}$   
( 1 ) ( 1 ) ( 1 ) si en L : 0,5

autre énoncé : ...

en prenant soin d'imposer une valeur de pH pour la solution égale à pH = 0,5. ...

Au cours de cette dilution, on a imposé une valeur de pH pour la solution égale à pH = 3,0. (autre énoncé pH = 0,5)

6) Si on considère la loi de Beer Lambert applicable, quelle sera la valeur de l'absorbance de cette solution diluée ? ( /5 )

réponse :  $C_0 = C(\text{mère}) = 1,0 * 10^{-2} \text{ mol / L}$  ( 1 )

L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée en solution ( 1 )

$C = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$  pour A = 1,7 Pour  $C(\text{fille}) = C(\text{mère}) / 1000 = 1,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$  pour A = 0,85  
( 0,5 ) ( 0,5 ) ( 1 ) ( 1 )

si  $C_m V_m = C_f V_f$  ( 0,75 )

autre énoncé :

$C = 2,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$  pour A = 0,90 Pour  $C(\text{fille}) = C(\text{mère}) / 1000 = 1,0 * 10^{-5} \text{ mol/L}$  pour A = 0,45

8) Tracer, sur la figure 1, de manière qualitative la courbe de l'absorbance attendue pour la solution diluée en fonction de la longueur d'onde. ( /2 )

réponse :  
max A = 0,85 à 590 nm ( 1 ), courbe plus basse ( si tracé 1 )

autre énoncé : max A = 0,45 à 410 nm, courbe plus basse

--	--



Le cristal violet est un colorant utilisé pour teindre le papier, comme encre (composante du noir) pour l'impression, pour les stylos à bille. Il est également employé pour coloriser les produits divers tels que les engrais, les anti-gels, des détergents ou dans la méthode de Gram pour la classification des bactéries (voir photo). Dans ce dernier cas, le cristal violet se fixe sur le peptidoglycane (composant de la membrane des bactéries à gram positif).

Le cristal violet, de formule brute  $C_{25}H_{30}N_3Cl$ , peut être synthétisé à partir de diméthylaniline  $C_8H_{11}N$  et de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ . Afin de voir comment on peut obtenir ce colorant, nous allons étudier le protocole pour réaliser sa synthèse, le procédé de sa purification, et enfin analyser par spectrophotométrie le résultat obtenu.

### I) La synthèse (et le protocole correspondant) :

(page / 9)

On désire réaliser la synthèse du cristal violet, voilà quelques renseignements utiles :

Données recueillies sur [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_violet](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_violet) par exemple pour le cristal violet

Données	Masse volumique $\rho$ (g.mL <sup>-1</sup> )	Formule brute	Masse molaire $M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Etat à 20°C
diméthylaniline	0,96	$C_8H_{11}N$	121	2	194	
Tétrachlorure de carbone	1,60	$CCl_4$	153	- 23	77	
Trichlorure d'aluminium		$AlCl_3$	133	192		
Cristal violet		$C_{25}H_{30}N_3Cl$	408	205		

Les températures de fusion et d'ébullition sont données à la pression de 1013 hPa.

Deux premières espèces sont cancérigènes, et doivent donc être manipulées sous la hotte en portant des gants.

Le (tri)chlorure d'aluminium, quant à lui, réagit violemment avec l'eau en dégageant du chlorure d'hydrogène, qui est un gaz toxique et corrosif. Il faudra donc également manipuler avec gants, lunettes de protection et sous la hotte.

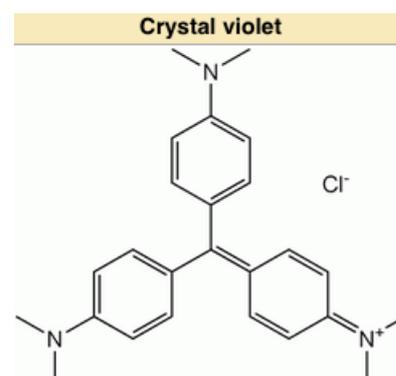
#### A) Etat physique d'un des réactifs, espèce colorée.

- 1) Expliquez pourquoi le tétrachlorure de carbone est à l'état liquide à 20°C, à la pression atmosphérique normale  $p = 1013$  hPa.

(/5)

- 2) Expliquez pourquoi, d'après la formule topologique ci-jointe, on peut penser, à juste titre, que le cristal violet est une espèce chimique colorée

(/4)



**B) Préparation du chlorure d'aluminium :****(page sur / 16)**

Au contact de la vapeur d'eau présente dans l'air, le chlorure d'aluminium s'hydrolyse facilement pour donner de l'alumine et du chlorure d'hydrogène.

1) Compléter l'équation de réaction en prenant 1 comme nombre stoechiométrique pour l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :

**(/2)**

2) Le chlorure d'aluminium doit d'abord être purifié par sublimation :

Protocole expérimental :

Dans un erlenmeyer, placer 1,0 g de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ).  
Chauffer au bec Bunsen en le tenant avec des pinces en bois.  
*Le chlorure d'aluminium se sublime puis, après, cristallise sur les parois supérieures froides de l'erlenmeyer. Il reste généralement un petit caillou d'alumine au fond.*  
Retourner doucement le récipient pour se débarrasser du petit caillou, le chlorure d'aluminium restant collé aux parois. Laisser refroidir quelques minutes dans un bain de glace.

La sublimation est un changement d'état, il caractérise le passage de l'état :

solide à liquide     liquide à solide     gazeux à solide     solide à gazeux

*Choisir la réponse correcte. Aucune justification n'est demandée. (/2)*

**C) Synthèse du cristal violet :**Protocole expérimental :

Préparer un mélange de 5,0 mL de diméthylalanine et 15 mL de  $\text{CCl}_4$ .  
Verser ce mélange dans le premier erlenmeyer.  
*Diverses colorations apparaissent allant du rouge au violet.*  
Agiter un peu l'erlenmeyer pour améliorer le contact entre les réactifs et le catalyseur ( $\text{AlCl}_3$ ).  
Laisser reposer dans un bain de glace.  
*Un solide foncé précipite.*

*Remarque : un catalyseur est une espèce chimique qui augmente grandement la vitesse de réaction mais n'apparaît ni comme réactif ni comme produit*

1) En se servant du tableau de données concernant les espèces chimiques, compléter l'équation de réaction puis le tableau d'avancement ci-dessous (sachant qu'au cours de la réaction, il se forme aussi du chlorure d'hydrogène, de formule brute  $\text{HCl}$ , à l'état gazeux). On utilisera seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\text{max}}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro, si nécessaire) :

Equation chimique		$3 \text{ C}_8\text{H}_{11}\text{N} \text{ (}\dots\text{)} + 1 \text{ CCl}_4 \text{ (}\dots\text{)} \rightarrow \dots \text{ (}\dots\text{)} + \dots \text{ (}\dots\text{)}$				<b>/3</b>
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	$n_1 = 0,040$	$n_2 = 0,16$			<b>/0,25</b>
Etat en cours de transformation	$x$					
Etat final	$x \text{ (max)}$					<b>/0,25</b>
		<b>/0,5</b>	<b>/0,5</b>	<b>/0,5</b>	<b>/0,5</b>	<b>/0,25</b>

2) a) Comment, d'après l'énoncé du protocole, a été déterminée la quantité de matière de tétrachlorure de carbone initiale présente dans le tableau d'avancement ? Retrouvez par le calcul cette valeur.

**(/4)**

b) Quel est le réactif limitant dans le cas du tableau d'avancement ci-dessus ?  
(On déterminera la valeur de l'avancement maximal  $x_{\text{(max)}}$ )

**(/3)**

## II) La purification du cristal violet :

(page sur / 10)

On décide de récupérer le cristal violet en réalisant un lavage avec des solvants appropriés puis une filtration avec un filtre Buchner. On place ensuite le produit obtenu à l'étuve. Ce produit est de couleur bleu violet.

1) Pourquoi utilise-t-on un procédé de filtration ?

(/3)

2) Quel est l'intérêt de la filtration avec filtre Buchner (et le matériel associé) ?

(/3)

## III) Analyse spectrophotométrique

Maintenant que le cristal violet est synthétisé et purifié, on peut vérifier la qualité du produit obtenu en le comparant avec du cristal violet industriel. Pour cela, on utilisera ici la spectrophotométrie.

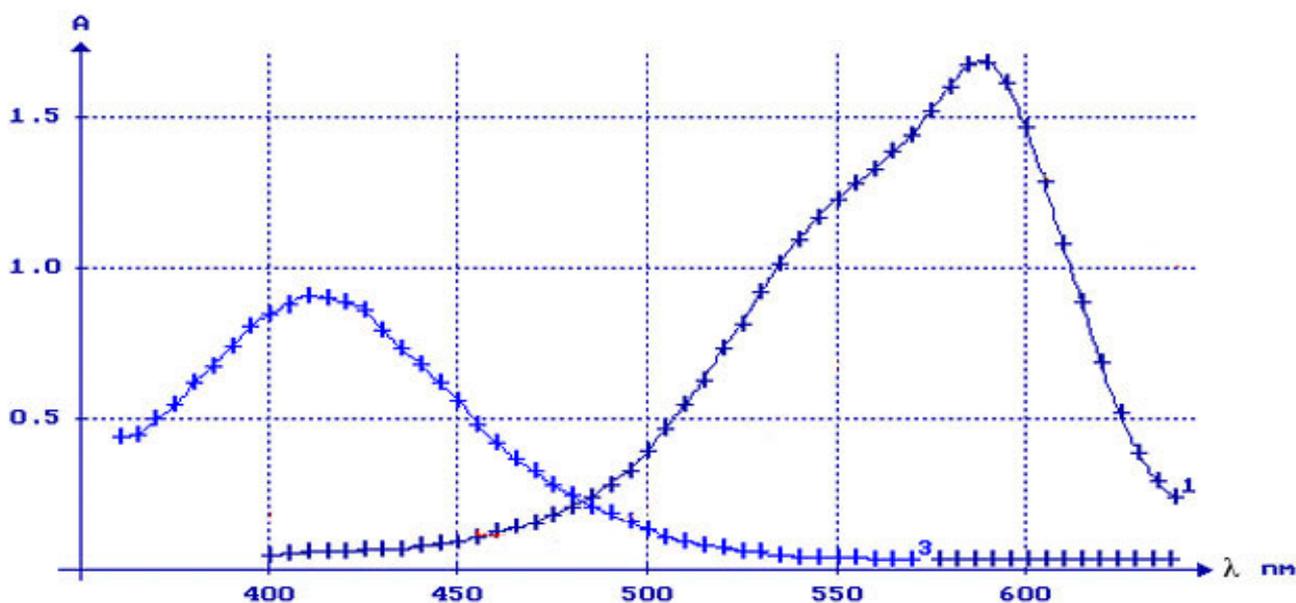
Suivant le pH de la solution aqueuse, la couleur du cristal violet n'est pas la même :

Au dessus de  $\text{pH} = 2,0$ , une solution aqueuse de cristal violet est bleu-violette.

A  $\text{pH} = 0,5$ , une solution aqueuse de cristal violet est d'une autre couleur.

Ci dessous sont représentées (Figure 1) les courbes (1 et 3) de l'absorbance du cristal violet (en solution aqueuse) en fonction de la longueur d'onde, à ces 2 pH différents :  $\text{pH} = 0,5$  et  $\text{pH} = 3,0$ , Ces courbes ont été réalisées, à  $25^\circ\text{C}$ , pour une même concentration molaire de cristal violet, en utilisant une cuve de  $1,0\text{ cm}$  de longueur.

Figure 1



1) Quelle est la courbe correspondant au cristal violet industriel, de couleur bleu-violette ?

On ne demande aucune justification

(/1)

2) Quelle est la couleur que peut aussi avoir le cristal violet industriel, à  $\text{pH} = 0,5$  ? Argumentez

(/3)

Dans toutes les questions qui suivent (sur cette page), on s'intéressera à des solutions aqueuses de cristal violet, dont le pH a pour valeur :  $\text{pH} = 0,5$  :

3) a) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale pour le cristal violet industriel ?

Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer.

(/2,5)

3) b) A quelle longueur d'onde a lieu l'absorption maximale pour le cristal violet industriel ?

Laissez sur la courbe le trait de rappel nécessaire pour le montrer.

(/2,5)

Une fois dissous le cristal violet dans l'eau, la solution aqueuse de ce colorant est acidifiée jusqu'à  $\text{pH} = 0,5$ . Le colorant, dans ce cas, a un coefficient d'extinction de  $45000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

4) Montrez que la valeur de la concentration molaire de la solution aqueuse de cristal violet utilisée est :

$C = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , si on utilise une cuve de 1,0 cm et si on admet que la loi de Beer Lambert est vérifiée.

(/3)

Si le rendement de la synthèse est de 100 %, on s'attend à obtenir 5,3 g de cristal violet. On récupère tout le solide séché présent dans l'étuve. On le pèse et en fait on ne récupère que 4,0 g, c'est à dire  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . On place la totalité de cette masse dans une fiole jaugée de 1000 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en prenant soin d'imposer une valeur de pH pour la solution égale à  $\text{pH} = 0,5$ .

On agite. On obtient ainsi une solution mère de concentration molaire  $C_m$ .

On veut obtenir 2,000 L d'une solution fille obtenue par dilution d'un facteur 1000 (on veut donc obtenir une solution fille de concentration 1000 fois plus faible que celle de la solution mère).

5) Quel volume de solution mère doit on utiliser ?

(/3)

Au cours de cette dilution, on a imposé une valeur de pH pour la solution égale à  $\text{pH} = 0,5$

6) Si on considère que la loi de Beer Lambert est applicable, quelle sera la valeur de l'absorbance de cette solution diluée ?

(/5)

7) Tracer, sur la figure 1, de manière qualitative la courbe de l'absorbance attendue pour la solution diluée en fonction de la longueur d'onde.

(/2)