Les 200 ans de la pastille de Vichy

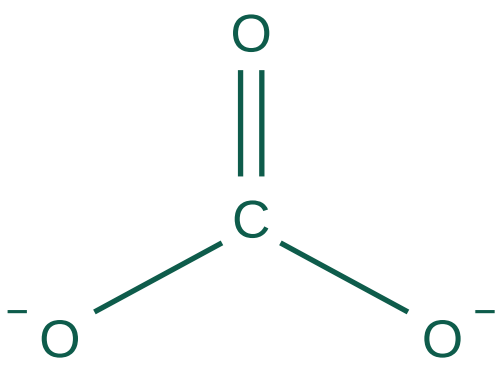
Bac 2026 Antilles Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Représenter la formule semi-développée de la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate.

La base conjuguée s'obtient en retirant un ion H^+ à l'acide : HCO_3^- perd l'hydrogène de son groupe $-OH$.

La base conjuguée est l'ion carbonate CO_3^{2-} (formule ci-dessous).

PIÈGE
Ajouter un H^+ au lieu de l'enlever : on obtiendrait l'acide conjugué. Ne pas oublier les deux charges négatives, une sur chaque oxygène simplement lié.



Q1 · Ion carbonate : la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate

Q2 Justifier le caractère amphotère de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

Données utiles couples $CO_2\,(aq)$ / $HCO_3^-\,(aq)$ et $HCO_3^-\,(aq)$ / $CO_3^{2-}\,(aq)$

Une espèce amphotère est à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

- Dans le couple $CO_2\,(aq)$ / $HCO_3^-\,(aq)$, l'ion HCO_3^- est la **base** : il peut capter un ion H^+.
- Dans le couple $HCO_3^-\,(aq)$ / $CO_3^{2-}\,(aq)$, l'ion HCO_3^- est l'**acide** : il peut céder un ion H^+.

HCO_3^- est acide dans un couple et base dans l'autre : c'est une espèce amphotère.

MÉTHODE
Dans l'écriture d'un couple, l'acide est toujours à gauche et la base à droite. Une espèce qui apparaît à droite dans un couple et à gauche dans un autre est amphotère.

Q3 Tracer le diagramme de prédominance des deux couples acide-base auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.

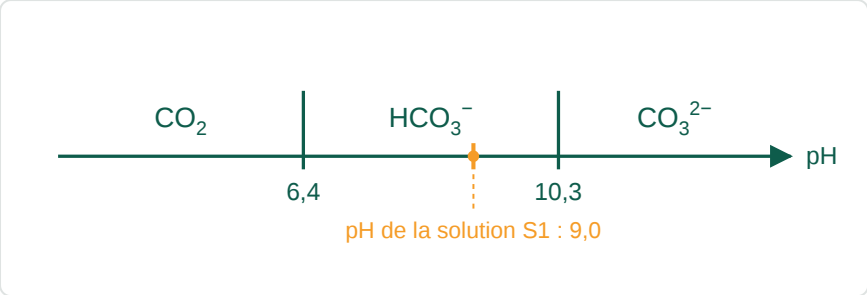
Données utiles $pK_A(CO_2\,/\,HCO_3^-) = 6{,}4$; $pK_A(HCO_3^-\,/\,CO_3^{2-}) = 10{,}3$

Pour un couple, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base prédomine si $pH > pK_A$.

On place les deux pK_A sur un axe gradué en pH :

CO_2 prédomine pour $pH < 6{,}4$; HCO_3^- pour $6{,}4 < pH < 10{,}3$; CO_3^{2-} pour $pH > 10{,}3$.

PIÈGE
Inverser l'ordre des espèces. L'espèce la plus acide (CO_2) est du côté des petits pH, la plus basique (CO_3^{2-}) du côté des grands pH.



Q3 · Diagramme de prédominance ; en orange, le pH de la solution utilisé à la question suivante

Q4 En déduire que l'ion hydrogénocarbonate est la forme majoritaire contenue dans la solution S_1.

Données utiles pH de S_1 : 9,0 ; diagramme de prédominance (Q3)

Le pH de la solution S_1 vaut 9,0 et $6{,}4 < 9{,}0 < 10{,}3$.

Cette valeur se situe dans le domaine de prédominance de HCO_3^-.

À $\text{pH} = 9{,}0$, l'ion HCO_3^- est la forme majoritaire dans la solution S_1 .

COMPRENDRE
Le pH est à 2,6 unités au-dessus de 6,4 et à 1,3 unité au-dessous de 10,3 : CO_2 est négligeable et CO_3^{2-} reste minoritaire.

Q5 Calculer la valeur de la masse m_f d'ions hydrogénocarbonate contenus dans une pastille de Vichy.

Données utiles $m_{\text{pastille}} = 2{,}64$ g ; 0,22 % en masse d'ions HCO_3^-

Le pourcentage massique donne : $m_f = \dfrac{0{,}22}{100} \times m_{\text{pastille}}$

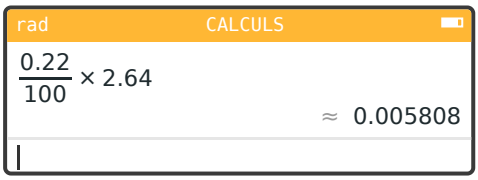
$$m_f = \frac{0{,}22}{100} \times 2{,}64 = 5{,}8 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$m_f = 5{,}8 \times 10^{-3}$ g, soit 5,8 mg.

PIÈGE
Utiliser 0,30 %, la teneur en sels minéraux.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise, ici 0,22 %.

À LA CALCULATRICE



Q6 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'ion HCO_3^- est titré par un acide : il réagit en tant que base du couple CO_2 / HCO_3^- avec l'acide H_3O^+ du couple H_3O^+ / H_2O.

$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow CO_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Écrire CO_3^{2-} dans les produits : face à un acide, HCO_3^- capte un H^+, il n'en cède pas. Les ions Cl^- sont spectateurs et n'apparaissent pas.

Q7 Déterminer, en réalisant une construction sur l'annexe 1, la valeur du volume V_E.

Données utiles V_E compris entre 10,0 mL et 15,0 mL

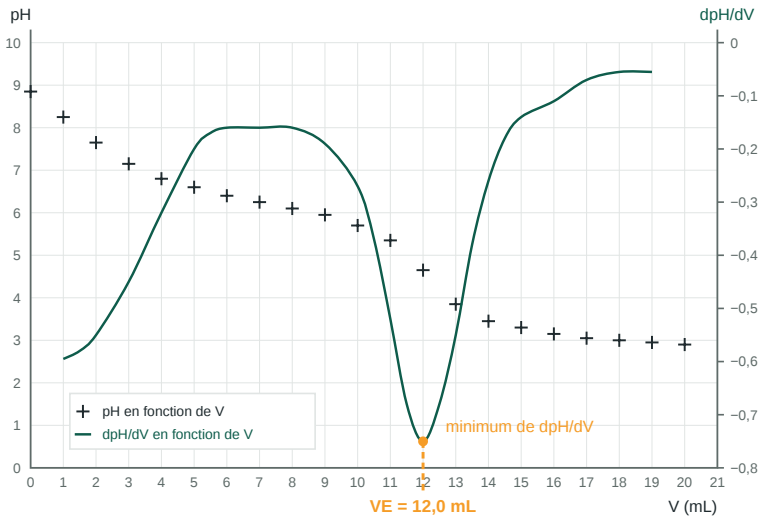
À l'équivalence, le pH varie brusquement : la courbe dérivée $\dfrac{\text{d pH}}{\text{d}V}$ passe par un extremum. Le pH diminue au cours du titrage, la dérivée est négative : l'extremum est ici un **minimum**.

On trace la verticale passant par ce minimum et on lit son abscisse sur l'axe des volumes.

$V_E = 12{,}0$ mL

PIÈGE
Chercher un maximum de la dérivée : vers 6 à 8 mL, le pH varie au contraire très peu.

COMPRENDRE
Le résultat est bien entre 10,0 et 15,0 mL. À la demi-équivalence ($V = 6$ mL), on lit $\text{pH} \approx 6{,}4$, soit le pK_A du couple CO_2 / HCO_3^- : la courbe est cohérente.



Q7 · Annexe 1 complétée : la verticale passant par le minimum de la dérivée donne le volume à l'équivalence

Q8 Calculer la valeur de la quantité de matière n_1 d'ions hydrogénocarbonate titrés dans le volume V_1.

Données utiles $c_A = 0{,}50 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 12{,}0\ \text{mL}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage (une mole de H_3O^+ pour une mole de HCO_3^-) :

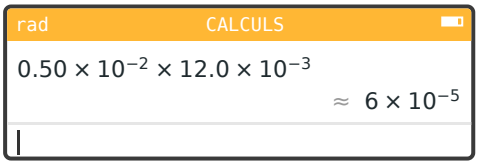
$$n_1 = n_E(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \times V_E$$

$$n_1 = 0{,}50 \times 10^{-2} \times 12{,}0 \times 10^{-3} = 6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$\boxed{n_1 = 6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Laisser V_E en mL : il faut $12{,}0 \times 10^{-3}$ L. Ne pas diviser par V_1 : la question demande une quantité de matière, pas une concentration.

À LA CALCULATRICE



Q9 Montrer que la masse m_{exp} d'ions hydrogénocarbonate contenus dans une pastille de Vichy vaut $7{,}3 \times 10^{-3}$ g.

Données utiles $n_1 = 6{,}0 \times 10^{-5}$ mol (Q8) ; $V_0 = 100$ mL ; $V_1 = 50{,}0$ mL ; $M(\text{HCO}_3^-) = 61{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La pastille entière est dissoute dans $V_0 = 100$ mL, mais on ne titre que $V_1 = 50{,}0$ mL de cette solution. La quantité d'ions dans la pastille est donc :

$$n_{\text{pastille}} = n_1 \times \frac{V_0}{V_1} = 6{,}0 \times 10^{-5} \times \frac{100}{50{,}0} = 1{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

La masse correspondante est $m_{\text{exp}} = n_{\text{pastille}} \times M(\text{HCO}_3^-)$:

$$m_{\text{exp}} = 1{,}2 \times 10^{-4} \times 61{,}0 = 7{,}3 \times 10^{-3}\ \text{g}$$

$$\boxed{m_{\text{exp}} = 7{,}3 \times 10^{-3}\ \text{g} \text{ : c'est bien la valeur attendue.}}$$

PIÈGE
Oublier le facteur $\frac{V_0}{V_1} = 2$: on ne trouverait que la masse contenue dans la moitié de la solution, soit $3{,}7 \times 10^{-3}$ g.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{6.0 \times 10^{-5} \times 100}{50.0} \approx 1.2 \times 10^{-4}$

$1.2 \times 10^{-4} \times 61.0 \approx 0.00732$

Q10 Vérifier si la masse m_{exp} obtenue expérimentalement est compatible avec la valeur de référence m_f calculée à partir des données du fabricant.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 7{,}3 \times 10^{-3}$ g (Q9) ; $m_f = 5{,}8 \times 10^{-3}$ g (Q5) ; $u(c_A) = 0{,}01 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $u(V_E) = 0{,}2$ mL

Incertitude-type sur m_{exp} :

$$u(m_{\text{exp}}) = 7{,}3 \times 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0{,}01 \times 10^{-2}}{0{,}50 \times 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{12{,}0}\right)^2} = 1{,}9 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Quotient z, avec m_f pour valeur de référence :

$$z = \frac{|m_{\text{exp}} - m_f|}{u(m_{\text{exp}})} = \frac{|7{,}3 \times 10^{-3} - 5{,}8 \times 10^{-3}|}{1{,}9 \times 10^{-4}} = 7{,}9$$

$z \approx 7{,}9 > 2$: la masse mesurée n'est pas compatible avec la valeur calculée à partir des données du fabricant.

COMPRENDRE
L'écart entre les deux masses, $1{,}5 \times 10^{-3}$ g, représente environ 8 incertitudes-types : il ne s'explique pas par la seule imprécision des mesures.

MÉTHODE
Dans chaque rapport $\dfrac{u(X)}{X}$, les deux grandeurs sont dans la même unité : les puissances de dix et les mL se simplifient, aucune conversion n'est nécessaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$7.3 \times 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0.01 \times 10^{-2}}{0.50 \times 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{12.0}\right)^2} \approx 1.900494 \times 10^{-4}$

$\dfrac{7.3 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-3}}{1.9 \times 10^{-4}} \approx 7.894737$

Q11 Proposer une interprétation au résultat obtenu à la question précédente en considérant la composition des agents d'enrobage.

La masse mesurée est supérieure à la masse attendue : $m_{\text{exp}} > m_f$.

Les agents d'enrobage contiennent des ions carboxylate RCOO^-. Ce sont des bases (couple $\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-$) : ils réagissent eux aussi avec les ions H_3O^+ de la solution titrante.

L'hypothèse « les seuls ions titrés sont les ions hydrogénocarbonate » n'est donc pas vérifiée : le volume V_E correspond au titrage de toutes les bases présentes.

Les ions carboxylate sont titrés en même temps que HCO_3^- : V_E est plus grand que prévu et la masse m_{exp} est surestimée.

COMPRENDRE
Le sens de l'écart est un argument : une espèce supplémentaire qui consomme du réactif titrant ne peut que faire augmenter V_E, donc la masse calculée.

Q12 Choisir, en justifiant, un indicateur coloré adapté au titrage de l'eau de Vichy. Préciser le changement de couleur observé.

Données utiles $\mathrm{pH}_E = 4{,}3$; zones de virage de la figure 4

Un indicateur coloré est adapté si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Ici $\mathrm{pH}_E = 4{,}3$: seule la zone de virage du vert de bromocrésol, $3{,}8 - 5{,}4$, contient cette valeur.

Avant l'équivalence, la solution titrée a un pH supérieur à $5{,}4$: l'indicateur est sous sa forme basique, bleue. Après l'équivalence, le pH est inférieur à $3{,}8$: il est sous sa forme acide, jaune.

Vert de bromocrésol : la solution passe du bleu au jaune à l'équivalence.

PIÈGE
Donner le changement de couleur à l'envers. On verse un acide dans une solution basique : le pH diminue, on passe de la teinte basique à la teinte acide.

COMPRENDRE
Le rouge de méthyle $(4{,}8 - 6{,}0)$ ne convient pas : il aurait fini de virer avant que le pH atteigne $4{,}3$, donc avant l'équivalence.

Q13 Calculer le volume V_{Vichy} d'eau minérale qu'il faut boire pour ingérer la même quantité d'ions hydrogénocarbonate que celle contenue dans une pastille. L'exprimer en mL et commenter.

Données utiles $c_{me} = 4{,}37 \times 10^{3}\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_f = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \text{g} = 5{,}8\ \text{mg}$ (Q5)

On retient la masse m_f déduite des données du fabricant, la valeur m_{exp} étant surestimée (Q11).

Même quantité d'ions, donc même masse : $c_{me} = \dfrac{m_f}{V_{\text{Vichy}}}$, soit $V_{\text{Vichy}} = \dfrac{m_f}{c_{me}}$

$$V_{\text{Vichy}} = \frac{5{,}8}{4{,}37 \times 10^{3}} = 1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

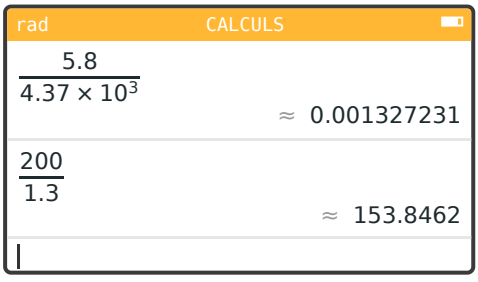
Ce volume est très faible, bien moins qu'une gorgée : une pastille apporte très peu d'ions hydrogénocarbonate. Un verre de 200 mL d'eau de Vichy en apporte autant qu'environ 150 pastilles.

$V_{\text{Vichy}} = 1{,}3\ \text{mL}$: une pastille contient très peu d'ions hydrogénocarbonate par rapport à l'eau minérale.

PIÈGE
Mélanger les unités : c_{me} est en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la masse doit être en mg ($5{,}8$ mg) et le volume sort en L.

COMPRENDRE
Avec $m_{\text{exp}} = 7{,}3$ mg, on trouverait $1{,}7$ mL : même ordre de grandeur, même conclusion. Il suffit d'annoncer clairement la masse choisie.

À LA CALCULATRICE



Q14 À partir de la figure 5, identifier le schéma du montage qui a été utilisé pour réaliser l'hydrodistillation de la solution.

Lors d'une hydrodistillation, les vapeurs formées dans le ballon chauffé sont condensées dans un réfrigérant incliné, puis le liquide obtenu (le distillat) est recueilli dans un récipient séparé.

Le montage B comporte un ballon chauffé, un thermomètre en tête de colonne, un réfrigérant droit incliné et un erlenmeyer de récupération.

Le montage A est un chauffage à reflux : le réfrigérant est vertical, les vapeurs condensées retombent dans le ballon, on ne recueille rien.

L'hydrodistillation a été réalisée avec le montage B.

MÉTHODE
Pour distinguer les deux montages, regarder le réfrigérant : vertical au-dessus du ballon, c'est un reflux ; incliné vers un second récipient, c'est une distillation.

Q15 À partir de la figure 6, justifier le choix du dichlorométhane comme solvant d'extraction.

Un solvant d'extraction doit remplir deux conditions, toutes deux vérifiées ici d'après la figure 6 :

- l'espèce à extraire doit y être plus soluble que dans le solvant de départ : la solubilité de la phase huileuse odorante est très forte dans le dichlorométhane, alors qu'elle est très faible dans l'eau salée ;
- il ne doit pas être miscible avec le solvant de départ : la solubilité du dichlorométhane dans l'eau et dans l'eau salée est quasi nulle, on obtient deux phases que l'on sépare dans l'ampoule à décanter.

Le dichlorométhane dissout très bien la phase odorante et n'est pas miscible à l'eau salée : il convient comme solvant d'extraction.

PIÈGE
Ne citer qu'un seul des deux critères. Le pictogramme (danger pour la santé) n'est pas un argument pour ce choix : il impose seulement de travailler sous hotte, avec gants et lunettes.

COMPRENDRE
L'étape 1 (ajout d'eau salée) rend la phase odorante encore moins soluble dans la phase aqueuse : c'est le relargage, qui améliore l'extraction.

Q16 En déduire la nature probable de l'arôme contenu dans une pastille de Vichy.

Sur le chromatogramme, le dépôt 1 (phase organique extraite) donne deux taches : il contient au moins deux espèces chimiques.

Ces deux taches sont à la même hauteur que les deux taches du dépôt 2 (huile essentielle de menthe verte) : elles ont le même rapport frontal, sur la même plaque et avec le même éluant.

Les deux dépôts contiennent donc vraisemblablement les mêmes espèces chimiques.

L'arôme de la pastille de Vichy est probablement de l'huile essentielle de menthe verte.

COMPRENDRE
« Probable » : deux espèces différentes peuvent migrer à la même hauteur. Les taches du dépôt 1 sont plus pâles car l'extrait est moins concentré que l'huile commerciale.

MÉTHODE
Lecture d'un chromatogramme : verticalement, le nombre de taches donne le nombre minimal d'espèces du dépôt ; horizontalement, deux taches à la même hauteur signalent une même espèce.

Q17 Déterminer le nombre de groupes hydroxyle apparaissant sur la représentation de la molécule de saccharose de la figure 9.

Un groupe hydroxyle est un groupe $-\mathrm{OH}$ lié à un atome de carbone.

On compte sur la figure 9 : quatre groupes $-\mathrm{OH}$ sur le cycle de gauche (à six atomes, en comptant celui du $-\mathrm{CH_2OH}$) et quatre groupes $-\mathrm{OH}$ sur le cycle de droite (à cinq atomes).

La molécule de saccharose comporte 8 groupes hydroxyle.

PIÈGE
Compter les trois atomes d'oxygène sans hydrogène (un dans chaque cycle et celui qui relie les deux cycles) : ce ne sont pas des groupes hydroxyle. « HO » et « OH » désignent le même groupe.

Q18 Vérifier l'information donnée par le fabricant : 100 mL de boisson contiennent 9,5 g de sucre.

Données utiles $V_{\text{boisson}} = 268{,}0$ mL ; $m_{\text{boisson}} = 276{,}8$ g ; courbe d'étalonnage de la figure 10

Masse volumique de la boisson :

$$\rho = \frac{m_{\text{boisson}}}{V_{\text{boisson}}} = \frac{276{,}8}{268{,}0} = 1{,}033 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

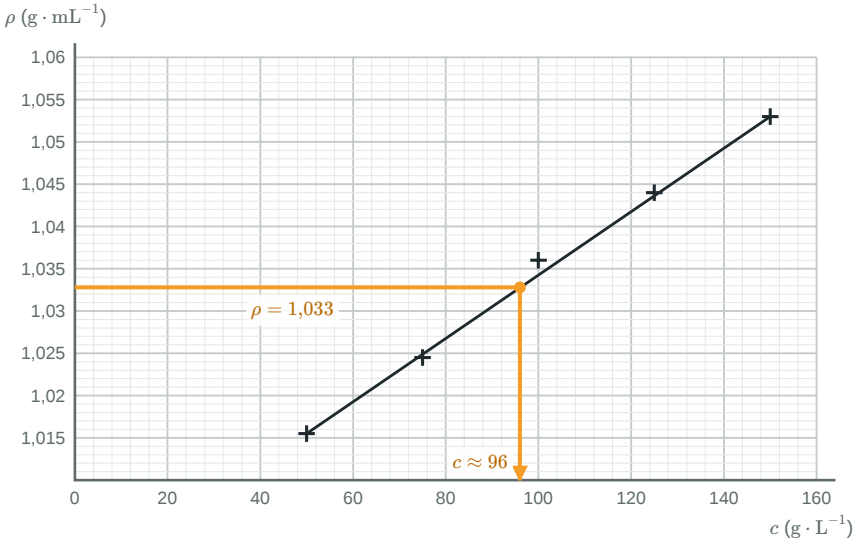
Concentration en masse de saccharose : on reporte $\rho = 1{,}033$ g · mL^{-1} sur la droite d'étalonnage de la figure 10 et on lit l'abscisse : $c \approx 96$ g · L^{-1}.

Masse de sucre dans 100 mL :

$$m = c \times V = 96 \times 0{,}100 = 9{,}6 \text{ g}$$

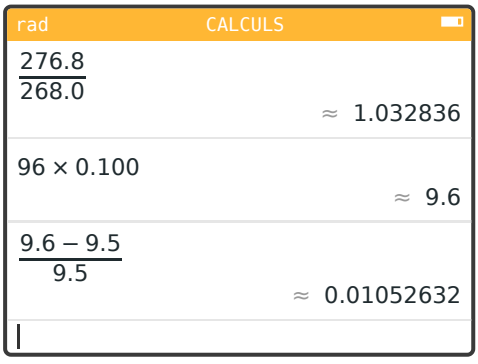
Comparaison : l'écart relatif avec la valeur annoncée est $\frac{9{,}6 - 9{,}5}{9{,}5} \approx 1\ \%$, inférieur à la précision de la lecture graphique (environ 2 g · L^{-1}, soit 0,2 g pour 100 mL).

On trouve 9,6 g de sucre pour 100 mL, pour 9,5 g annoncés : l'information du fabricant est vérifiée.



Q18 · Figure 10 du sujet, avec la lecture pour la boisson

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Arrondir ρ trop tôt : avec 1,03 g · mL^{-1} on lirait 89 g · L^{-1}. Sur cette courbe, le troisième chiffre après la virgule compte.

COMPRENDRE
La boisson est dégazée car les bulles fausseraient la mesure du volume. La méthode attribue toute la masse volumique au sucre : les autres solutés (acide citrique, arômes) sont supposés négligeables.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : 1) mesurer la grandeur pour l'échantillon ; 2) la reporter sur la courbe d'étalonnage ; 3) lire la concentration ; 4) convertir dans l'unité de l'étiquette et conclure par un écart relatif.