Un emballage intelligent au rayon poissonnerie

Bac 2025 Métropole Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Donner un titre aux étapes du protocole parmi : analyse du produit brut ; transformation des réactifs ; séparation.

- Étape n°1 : transformation des réactifs (le rouge de phénol réagit avec le dibrome).
- Étape n°2 : séparation (on élimine le solvant, on filtre et on sèche le solide).
- Étapes n°3 et n°4 : analyse du produit brut (chromatographie, puis spectres d'absorption).

Transformation des réactifs pour l'étape 1, séparation pour l'étape 2, analyse du produit brut pour les deux dernières.

COMPRENDRE
Trois titres pour quatre étapes : deux étapes portent le même. La chromatographie et la spectrophotométrie ne modifient pas le produit, elles renseignent sur sa composition.

Q2 À l'aide du chromatogramme, montrer qu'une transformation chimique a eu lieu et préciser si le produit synthétisé brut est pur.

Le dépôt c (produit brut) ne donne aucune tache à la hauteur de celle du rouge de phénol (dépôt a) : ce réactif a disparu. Il donne en revanche une tache haute, absente des dépôts a et b : une espèce nouvelle s'est formée. Une transformation chimique a donc eu lieu.

Le dépôt c présente deux taches : le produit brut contient deux espèces. La tache basse est à la même hauteur que celle du dépôt b : il reste du perbromure de pyridinium.

Une transformation a eu lieu (réactif disparu, espèce nouvelle) ; le produit brut n'est pas pur (deux taches).

MÉTHODE
Sur une plaque, on lit horizontalement pour identifier (même hauteur, même espèce) et verticalement pour juger la pureté (une seule tache par dépôt pour une espèce pure).

Q3 À l'aide des spectres d'absorption, justifier que le produit brut contient du BBP.

Le spectre du produit brut a la même allure que celui du BBP de référence, avec un maximum d'absorbance à la même longueur d'onde, $\lambda_{max} \approx 590$ nm. Or la longueur d'onde du maximum d'absorption caractérise une espèce.

Même $\lambda_{max} \approx 590$ nm pour les deux spectres : le produit brut contient du BBP.

PIÈGE
Comparer les hauteurs des pics. L'absorbance dépend de la concentration : c'est la position du maximum qui identifie l'espèce, pas sa valeur.

Q4 Citer une autre méthode permettant d'identifier le produit brut.

Le produit est un solide : on peut mesurer sa température de fusion (sur un banc Kofler) et la comparer à la valeur tabulée du BBP, $\theta_{fusion} = 273$ °C.

Mesure de la température de fusion, à comparer à 273 °C.

COMPRENDRE
Les données fournissent θ_{fusion} : c'est l'indice de la réponse attendue. La spectroscopie infrarouge serait aussi acceptée.

Q5 Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\mathrm{BH_2\,(aq)/BH^-\,(aq)}$ en fonction de $[\mathrm{BH_2}]$, $[\mathrm{BH^-}]$, $[\mathrm{H_3O^+}]$ et c°.

K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau : $\mathrm{BH_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons BH^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$.

$$K_A = \frac{[\mathrm{BH^-}] \times [\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{BH_2}] \times c^\circ}$$

PIÈGE
Faire figurer l'eau, qui est le solvant, ou oublier c° : K_A est sans unité.

Q6 À partir de l'expression précédente, établir la relation $pH = pK_A + \log\left(\frac{[\mathrm{BH^-}]}{[\mathrm{BH_2}]}\right)$.

Par définition, $pK_A = -\log K_A$ et $pH = -\log\left(\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right)$.

$$pK_A = -\log\left(\frac{[\mathrm{BH^-}]}{[\mathrm{BH_2}]} \times \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right)$$

$$pK_A = -\log\left(\frac{[\mathrm{BH^-}]}{[\mathrm{BH_2}]}\right) - \log\left(\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{[\mathrm{BH^-}]}{[\mathrm{BH_2}]}\right) + pH$$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[\mathrm{BH^-}]}{[\mathrm{BH_2}]}\right)$$

MÉTHODE
Regrouper d'abord $\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}$, puis utiliser $\log(a \times b) = \log a + \log b$: le pH apparaît directement.

Q7 Définir l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.

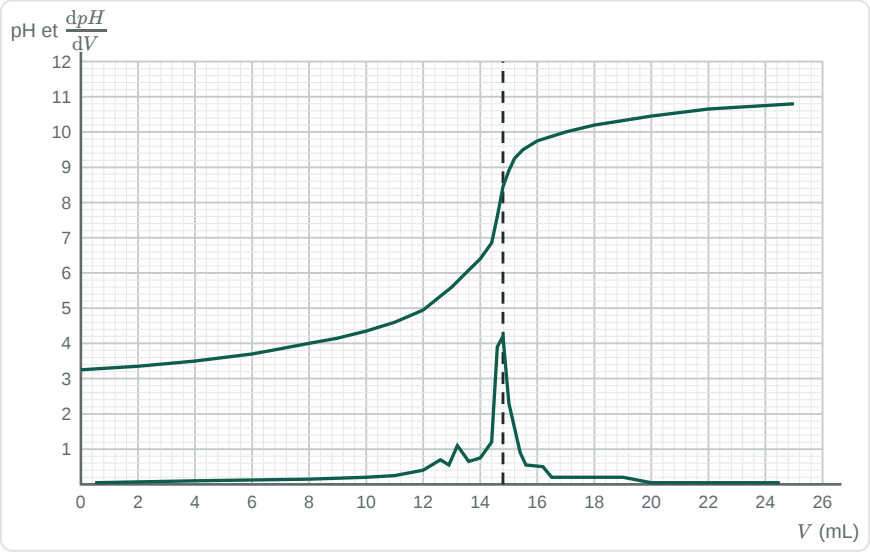
COMPRENDRE
À cet instant les deux réactifs sont entièrement consommés. Ici : $n(\mathrm{OH^-})_{\text{versé}} = n(\mathrm{BH_2})_{\text{initial}}$.

Q8 En explicitant la méthode, déterminer le volume V_E de solution S_b versé à l'équivalence.

À l'équivalence, le pH varie le plus brutalement : la dérivée $\frac{\mathrm{d}pH}{\mathrm{d}V}$ passe par son maximum. On relève l'abscisse du sommet du pic de la courbe dérivée.

$$V_E = 14{,}8 \text{ mL}$$

PIÈGE
Lire l'ordonnée du pic au lieu de son abscisse, ou prendre un des petits pics secondaires vers 13 mL.



Q8 · Figure 1 du sujet : le maximum de la dérivée repère l'équivalence

Q9 Montrer que $[\mathrm{BH}^-] = [\mathrm{BH}_2]$ à la demi-équivalence.

Soit n_0 la quantité initiale de BH_2. À l'équivalence, $n(\mathrm{OH}^-)_{\text{versé}} = n_0$; pour $V = \dfrac{V_E}{2}$, on a donc versé $\dfrac{n_0}{2}$ d'ions OH^-, réactif limitant entièrement consommé.

D'après l'équation du titrage, une mole de OH^- consomme une mole de BH_2 et forme une mole de BH^- :

$n(\mathrm{BH}_2)_{\text{restant}} = n_0 - \dfrac{n_0}{2} = \dfrac{n_0}{2}$ et $n(\mathrm{BH}^-)_{\text{formé}} = \dfrac{n_0}{2}$.

Les deux espèces sont dans le même volume de solution.

À la demi-équivalence, $[\mathrm{BH}^-] = [\mathrm{BH}_2]$.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant : tout ce qui est versé réagit. C'est ce qui permet de compter les quantités.

Q10 En déduire, en explicitant la démarche, la valeur expérimentale du pK_A du couple $\mathrm{BH}_2\,(\mathrm{aq})/\mathrm{BH}^-\,(\mathrm{aq})$.

Données utiles $V_E = 14{,}8$ mL (Q8) ; relation de la question Q6

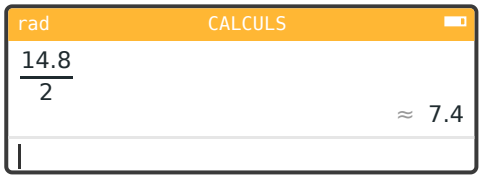
À la demi-équivalence, $\dfrac{[\mathrm{BH}^-]}{[\mathrm{BH}_2]} = 1$ et $\log 1 = 0$, donc $pH = pK_A$.

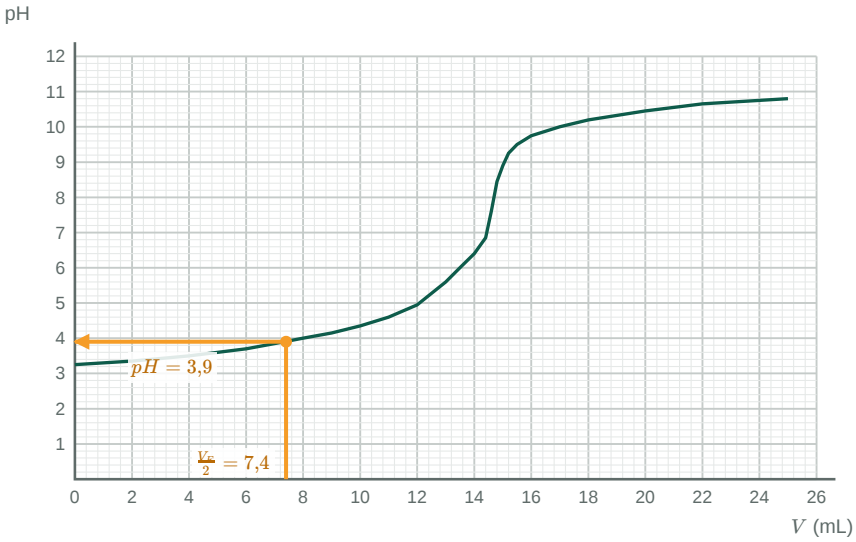
On lit le pH sur la courbe de titrage pour $V = \dfrac{V_E}{2} = \dfrac{14{,}8}{2} = 7{,}4$ mL : $pH = 3{,}9$.

$pK_A = 3{,}9$

PIÈGE
Lire sur la courbe dérivée au lieu de la courbe des croix, ou prendre la moitié du pH à l'équivalence.

À LA CALCULATRICE





Q10 · Figure 1 du sujet : lecture du pH à la demi-équivalence

Q11 Indiquer si la valeur obtenue à la question Q10 est compatible avec la présence de BBP, sachant que le pK_A tabulé vaut 4,1 et que $u(pK_A) = 0{,}3$.

Données utiles $pK_A = 3{,}9$ (Q10) ; $pK_{A,\text{ref}} = 4{,}1$; $u(pK_A) = 0{,}3$

On calcule le quotient donné par l'énoncé :

$$\frac{|pK_A - pK_{A,\text{ref}}|}{u(pK_A)} = \frac{|3{,}9 - 4{,}1|}{0{,}3} = 0{,}7$$

Ce quotient est inférieur à 2 : l'écart entre la mesure et la valeur tabulée est plus petit que l'incertitude-type.

Quotient $0{,}7 < 2$: le pK_A mesuré est compatible avec la présence de BBP.

COMPRENDRE
Le seuil usuel est 2 : en dessous, la mesure et la référence sont compatibles. Un seul chiffre significatif suffit pour ce quotient.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{4.1 - 3.9}{0.3} \approx 0.6666667$

Q12 Montrer que la solution contenant la forme acide du BBP est de couleur jaune.

Sur la figure 2, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} \approx 435$ nm. D'après le cercle chromatique, cette radiation (entre 400 et 450 nm) est violette.

La solution a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique : le jaune.

La forme acide absorbe le violet ($\lambda_{max} \approx 435$ nm) : la solution est jaune.

PIÈGE
Dire que la solution est violette. La couleur perçue correspond aux radiations transmises, pas à celles qui sont absorbées.

Q13 Montrer qu'il est impossible de préparer la solution d'acide chlorhydrique de $pH = 2{,}0$ en une seule dilution avec le matériel proposé.

Données utiles $t_m = 37\ \%$; $d = 1{,}18$; $\rho_{eau} = 1{,}0\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 36{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; fiole $V = 200{,}0$ mL ; pipettes de 1,0 mL à 50,0 mL

Concentration de la solution commerciale. Un litre de solution a pour masse $d \times \rho_{eau} \times 1\ \text{L}$ et contient une masse $t_m \times d \times \rho_{eau} \times 1\ \text{L}$ de chlorure d'hydrogène, d'où :

$$C_{com} = \frac{t_m \times d \times \rho_{eau}}{M} = \frac{0{,}37 \times 1{,}18 \times 1{,}0 \times 10^3}{36{,}5} = 12\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration de la solution à préparer. L'acide chlorhydrique est un acide fort : $C_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-pH} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Volume à prélever. La quantité de soluté se conserve lors d'une dilution : $C_{com} \times V_{com} = C_f \times V$.

$$V_{com} = \frac{C_f \times V}{C_{com}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 200{,}0}{12} = 0{,}17\ \text{mL}$$

Ce volume est inférieur à celui de la plus petite pipette jaugée disponible (1,0 mL).

Il faudrait prélever $V_{com} = 0{,}17\ \text{mL} < 1{,}0$ mL : la préparation en une seule dilution est impossible.

PIÈGE
Laisser ρ_{eau} en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ alors que M est en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: il faut $1{,}0 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme t_m et ρ_{eau}.
Autre rédaction : le facteur de dilution vaut $\frac{C_{com}}{C_f} = 1200$, alors que le matériel permet au plus $\frac{200{,}0}{1{,}0} = 200$.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan (concentration mère, concentration fille, volume à prélever), puis confronter le résultat au matériel. Une démarche claire rapporte des points même inachevée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.37 \times 1.18 \times 1.0 \times 10^3}{36.5} \approx 11.96164$

$\frac{1.0 \times 10^{-2} \times 200.0}{12} \approx 0.1666667$

Q14 Choisir, parmi les trois formules semi-développées, celle qui correspond à la N,N-diméthylméthanamine.

« Méthanamine » : la chaîne principale porte un seul atome de carbone lié à l'atome d'azote. « N,N-diméthyl » : l'azote porte en plus deux groupes méthyle. La molécule est donc $(CH_3)_3N$: un atome d'azote lié à trois groupes CH_3.

C'est la molécule B.

COMPRENDRE
La molécule A contient trois atomes d'azote et la molécule C est une amine sans substituant sur l'azote (propanamine, cas 1 du tableau).

Q15 Écrire l'équation de la réaction responsable du passage de la pastille du jaune au bleu.

La pastille jaune contient la forme acide BH_2. L'amine R_3N est une base : elle capte l'ion H^+ cédé par BH_2, qui devient BH^-, de couleur bleue.

$$BH_2\,(aq) + R_3N\,(aq) \longrightarrow BH^-\,(aq) + R_3NH^+\,(aq)$$

MÉTHODE
Réaction acide-base : l'acide d'un couple réagit avec la base de l'autre. Vérifier la conservation des charges : 0 à gauche, $-1+1=0$ à droite.

Q16 Justifier le caractère amphotère de l'ion BH^-.

L'ion BH^- est la base du couple BH_2/BH^- : il peut capter un ion H^+. Il est aussi l'acide du couple BH^-/B^{2-} : il cède un ion H^+ à l'ion hydroxyde dans la réaction de décoloration.

BH^- est à la fois un acide et une base : c'est une espèce amphotère.

Q17 Déterminer le temps de demi-réaction, puis indiquer si ce temps et la réaction associée sont adaptés à la pastille d'un emballage intelligent, en explicitant les évolutions de couleur.

Temps de demi-réaction. Il s'agit de la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de l'avancement final. La transformation est totale et $\mathrm{OH^-}$ est en excès : à $t_{1/2}$, la concentration de $\mathrm{BH^-}$ est la moitié de sa valeur initiale.

Sur la figure 4, $[\mathrm{BH^-}]_0 = 5{,}6\ \mu\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, donc $[\mathrm{BH^-}](t_{1/2}) = \dfrac{5{,}6}{2} = 2{,}8\ \mu\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On lit $t_{1/2} \approx 760$ s, soit environ 13 min.

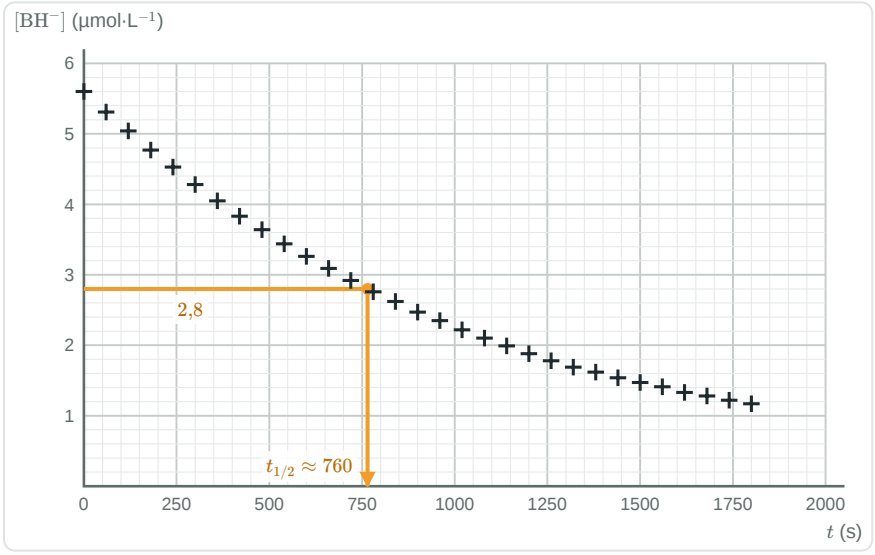
Évolution de la couleur. Poisson frais : la pastille contient $\mathrm{BH_2}$, elle est jaune. Quand le poisson se dégrade, en plusieurs jours, l'amine transforme $\mathrm{BH_2}$ en $\mathrm{BH^-}$: la pastille devient bleue. Mais si le milieu devient très basique, $\mathrm{BH^-}$ est à son tour consommé, et sa concentration est divisée par deux toutes les 13 minutes environ : la teinte bleue s'efface en une heure à peu près.

Conclusion. La décoloration est très rapide devant la durée de dégradation du poisson : le signal bleu disparaît et le client ne voit plus l'avertissement.

$t_{1/2} \approx 760\ \mathrm{s} \approx 13\ \mathrm{min}$: la pastille passe du jaune au bleu puis se décolore rapidement ; cette réaction nuit à l'emballage, le BBP n'est pas adapté en milieu très basique.

PIÈGE
Chercher la date où la concentration vaut la moitié du maximum de l'axe (3,0) au lieu de la moitié de la valeur initiale lue à $t = 0$ (5,6).

COMPRENDRE
La lecture graphique donne entre 750 s et 780 s : toute valeur de cet ordre est acceptée. Ce qui compte, c'est la comparaison entre des minutes et des jours.



Q17 · Figure 4 du sujet : lecture du temps de demi-réaction

À LA CALCULATRICE

