Coloration capillaire

Bac 2024 Polynésie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Donner le protocole, avec la verrerie, qui permet de préparer $V = 100$ mL de solution S_{20} à partir de la solution S.

Données utiles dilution au vingtième ; $V = 100$ mL

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $c \times V_0 = \dfrac{c}{20} \times V$, donc le volume de solution S à prélever est $V_0 = \dfrac{V}{20} = \dfrac{100}{20} = 5{,}0$ mL.

- Verser un peu de solution S dans un bécher et en prélever $5{,}0$ mL avec une pipette jaugée de $5{,}0$ mL munie d'une propipette.
- Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher et agiter.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

On prélève $V_0 = 5{,}0$ mL de S (pipette jaugée) que l'on dilue dans une fiole jaugée de 100 mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée (pipette et fiole) donne la précision exigée pour un titrage.

Q2 Établir la relation à l'équivalence entre la quantité de matière n_1 de peroxyde d'hydrogène et la quantité de matière n_{2E} d'ions permanganate.

Données utiles $2\,MnO_4^-\,(aq) + 6\,H^+\,(aq) + 5\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}\,(aq) + 5\,O_2\,(g) + 8\,H_2O\,(l)$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : 2 ions MnO_4^- réagissent avec 5 molécules H_2O_2.

$$\frac{n_1}{5} = \frac{n_{2E}}{2}$$

$$n_1 = \frac{5}{2}\,n_{2E}$$

PIÈGE
Inverser les nombres stœchiométriques et écrire $5\,n_1 = 2\,n_{2E}$. Chaque quantité de matière est divisée par son propre nombre stœchiométrique.

Q3 Déterminer c_1, la concentration en quantité de matière du peroxyde d'hydrogène de la solution S_{20}.

Données utiles $V_1 = 10{,}0$ mL ; $c_2 = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 18{,}1$ mL ; relation de Q2

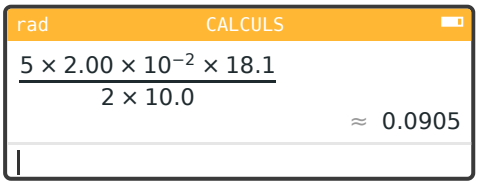
Avec $n_1 = c_1 \times V_1$ et $n_{2E} = c_2 \times V_E$, la relation de Q2 donne $c_1 \times V_1 = \dfrac{5}{2}\,c_2 \times V_E$, soit

$$c_1 = \frac{5\,c_2\,V_E}{2\,V_1} = \frac{5 \times 2{,}00 \times 10^{-2} \times 18{,}1}{2 \times 10{,}0}$$

$$c_1 = 9{,}05 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme c_2, V_E et V_1. Les deux volumes peuvent rester en mL : leur rapport n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE



Q4 En déduire la concentration en quantité de matière c du peroxyde d'hydrogène dans la solution oxydante S.

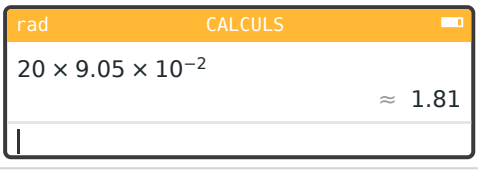
Données utiles $c_1 = 9{,}05 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3) ; dilution au vingtième

La solution S a été diluée 20 fois pour obtenir S_{20} : $c = 20 \times c_1 = 20 \times 9{,}05 \times 10^{-2}$.

$$c = 1{,}81\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Diviser par 20 au lieu de multiplier : la solution mère S est plus concentrée que la solution diluée S_{20}.

À LA CALCULATRICE



Q5 Vérifier, à l'aide des valeurs du tableau de la figure 1, que la solution oxydante étudiée est la solution n°2.

Données utiles $c = 1{,}81\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q4) ; $M_{H_2O_2} = 34\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; solution n°2 : 6,0 % en masse, $\rho = 1022\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Un litre de solution S contient une masse de peroxyde d'hydrogène $m = c \times M_{H_2O_2} \times 1\ \text{L}$. Si S est la solution n°2, ce litre a une masse $\rho \times 1\ \text{L} = 1022$ g. Le pourcentage en masse est alors :

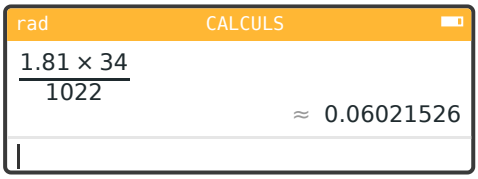
$$w = \frac{c \times M_{H_2O_2}}{\rho} = \frac{1{,}81 \times 34}{1022} = 0{,}060$$

$w = 6{,}0\ \%$: c'est le pourcentage en masse de la solution n°2 ; la solution étudiée est bien la solution n°2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse molaire. Les masses volumiques du tableau sont si proches que le choix de la ligne ne change pas le résultat : 6,1 % au plus.

MÉTHODE
On peut aussi calculer $c = \frac{w \times \rho}{M}$ pour chaque ligne du tableau : 0,89 ; 1,8 ; 2,7 et 3,7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seule la solution n°2 correspond à la valeur titrée.

À LA CALCULATRICE



Q6 Vérifier que la solution oxydante n°2, à 6,0 % en masse de peroxyde d'hydrogène, correspond à un titre en volume proche de 20 volumes.

Données utiles $2\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$; $\rho = 1022\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_m = 22{,}4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{H_2O_2} = 34\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

On raisonne sur $V = 1{,}0$ L de solution n°2.

Masse de la solution : $m_{sol} = \rho \times V = 1022$ g. Masse de peroxyde d'hydrogène : $m = 0{,}060 \times 1022 = 61$ g.

Quantité de matière de peroxyde d'hydrogène : $n(H_2O_2) = \frac{m}{M_{H_2O_2}} = \frac{0{,}060 \times 1022}{34} = 1{,}8$ mol.

D'après l'équation de décomposition, supposée totale : $n(O_2) = \frac{n(H_2O_2)}{2} = 0{,}90$ mol.

Volume de dioxygène libéré : $V(O_2) = n(O_2) \times V_m = \frac{0{,}060 \times 1022}{2 \times 34} \times 22{,}4 = 20$ L.

Un litre de solution n°2 libère $V(O_2) = 20$ L de dioxygène : le titre vaut bien 20 volumes.

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant H_2O_2 : on trouverait 40 volumes. Il faut deux molécules de peroxyde d'hydrogène pour former une molécule de dioxygène.

MÉTHODE
Question à prise d'initiative : annoncer le volume de solution choisi (1 L, celui de la définition du titre), puis enchaîner masse, quantité de matière, équation, volume de gaz, et conclure par une comparaison.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.060 \times 1022}{34} \approx 1.803529$

$\frac{0.060 \times 1022}{2 \times 34} \times 22.4 \approx 20.19953$

Q7 Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action de l'eau sur l'ammoniac $NH_3\,(aq)$.

Données utiles couples $NH_4^+\,(aq)$ / $NH_3\,(aq)$ et $H_2O\,(l)$ / $HO^-\,(aq)$

L'ammoniac est la base du couple NH_4^+ / NH_3 : il capte un ion H^+ cédé par l'eau, acide du couple H_2O / HO^-.

$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

PIÈGE
Utiliser le couple H_3O^+ / H_2O : face à une base, l'eau joue le rôle d'acide et se transforme en ion hydroxyde HO^-.

Q8 Montrer que l'ammoniac est une base faible dans l'eau.

Données utiles $c_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; $pH = 10{,}6$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $c^\circ = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$

Dans la solution : $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$ et $K_e = \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{(c^\circ)^2}$, donc

$$[HO^-] = \frac{K_e \times c^\circ}{10^{-pH}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14} \times 1{,}0}{10^{-10{,}6}} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

Si la réaction de l'ammoniac avec l'eau (Q7) était totale, on aurait $[HO^-] = c_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

Taux d'avancement final : $\tau = \frac{[HO^-]}{c_A} = \frac{4{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 0{,}040$.

$[HO^-] = 4{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} < c_A$, soit $\tau = 4{,}0\,\% < 100\,\%$: la réaction n'est pas totale, l'ammoniac est une base faible.

MÉTHODE
Autre preuve : une base forte de concentration c_A donnerait $pH = 14 + \log(c_A) = 12{,}0$. Le pH mesuré, $10{,}6$, est inférieur : la base est faible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-10.6}} \approx 3.981072 \times 10^{-4}$

$\frac{4.0 \times 10^{-4}}{1.00 \times 10^{-2}} \approx 0.04$

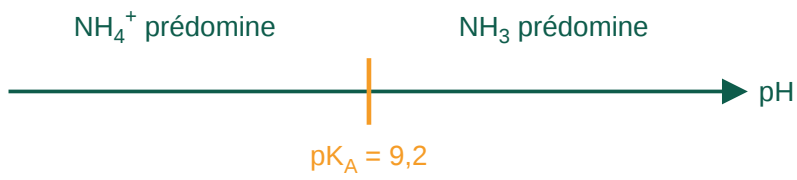
Q9 Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac.

Données utiles $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$

Pour $pH < pK_A$, l'acide NH_4^+ prédomine ; pour $pH > pK_A$, la base NH_3 prédomine ; pour $pH = pK_A$, $[NH_4^+] = [NH_3]$.

NH_4^+ prédomine pour $pH < 9{,}2$ et NH_3 prédomine pour $pH > 9{,}2$.

COMPRENDRE
Le mélange prêt à l'application a un pH de $9{,}2$, égal au pK_A : il se situe exactement sur la frontière, les deux espèces y ont la même concentration.



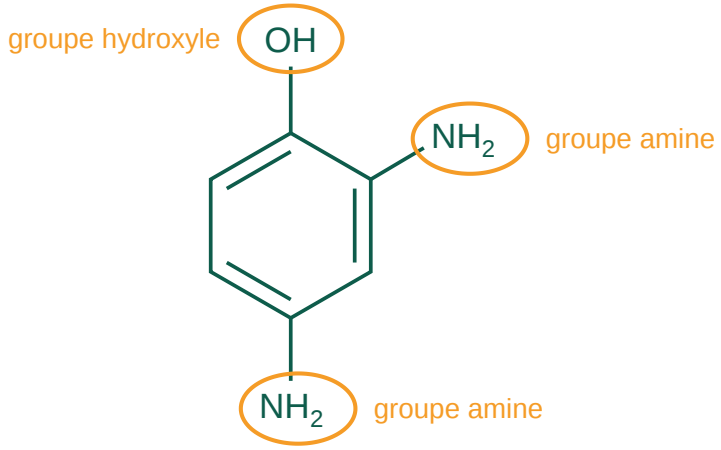
Q9 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

Q10 Recopier la formule topologique de la molécule 2, entourer et nommer les groupes caractéristiques présents.

La molécule 2 (2,4-diaminophénol) porte trois groupes caractéristiques sur le cycle : un groupe $-OH$ et deux groupes $-NH_2$.

Un groupe hydroxyle ($-OH$) et deux groupes amine ($-NH_2$).

PIÈGE
Nommer la famille au lieu du groupe : « alcool » ou « phénol » désigne une famille de composés, le groupe caractéristique s'appelle hydroxyle. Ne pas confondre non plus amine ($-NH_2$ seul) et amide (azote lié à un $C{=}O$).



Q10 · Molécule 2 : groupes caractéristiques entourés et nommés

Q11 Nommer la catégorie de l'isomérie de constitution entre la molécule 3 et la molécule 1.

Les molécules 1 et 3 ont la même formule brute $C_6H_8N_2$, le même cycle et les mêmes groupes caractéristiques (deux groupes amine). Seule la position du second groupe amine sur le cycle change : carbone 4 pour la molécule 1, carbone 3 pour la molécule 3.

Les molécules 1 et 3 sont des isomères de position.

COMPRENDRE
Trois catégories d'isomérie de constitution : de chaîne (squelette carboné différent), de position (même groupe, placé ailleurs), de fonction (groupes caractéristiques différents). Les noms 4-aminoaniline et 3-aminoaniline ne diffèrent que par l'indice de position.

Q12 Recopier et compléter les lignes 5, 6 et 10 du code Python.

Données utiles $\varepsilon = 1{,}00 \times 10^5\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\ell = 1{,}0$ cm ; $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$; dans le programme, c est en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le tableau `c` de la ligne 8 contient les concentrations en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (de 1 à 20, comme l'axe de la figure 5). Il faut les convertir en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en multipliant par 10^{-6}, comme le fait déjà la ligne 19.

- Ligne 5 : `epsilon=1.00e5`
- Ligne 6 : `l=1.0`
- Ligne 10 : `A=epsilon*l*c*10**-6`

Ligne 10 : `A=epsilon*l*c*10**-6`, avec `epsilon=1.00e5` et `l=1.0` .

PIÈGE
Écrire `A=epsilon*l*c` sans le facteur 10^{-6} : pour $c = 20\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le programme donnerait $A = 2 \times 10^6$ au lieu de 2,0 lu sur la figure 5.

COMPRENDRE
En Python, la puissance de dix s'écrit `1.00e5` ou `1.00*10**5` et le séparateur décimal est le point : ni accent circonflexe, ni virgule.

Q13 Déterminer la concentration C_c en quantité de matière de la molécule C dans le mélange.

Données utiles $A = 1{,}20$ pour le mélange dilué 100 fois ; $\varepsilon = 1{,}00 \times 10^5\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\ell = 1{,}0$ cm ; équation : 2 molécules 1 + 1 molécule C $\rightarrow$ 1 espèce colorée

Concentration de l'espèce colorée dans l'échantillon dilué (loi de Beer-Lambert, valeur affichée figure 5) :

$$c_{\text{dilué}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{1{,}20}{1{,}00 \times 10^5 \times 1{,}0} = 1{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 12\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le mélange a été dilué 100 fois : la concentration de l'espèce colorée dans le mélange est $100 \times c_{\text{dilué}} = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

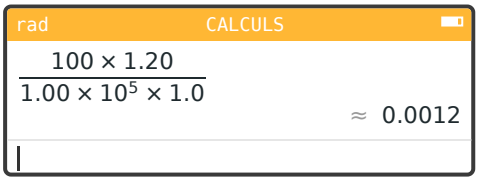
D'après l'équation, une molécule C donne une espèce colorée. En supposant la transformation totale et la molécule C entièrement consommée, la concentration apportée en molécule C est égale à celle de l'espèce colorée formée.

$$C_c = 100 \times \frac{A}{\varepsilon \cdot \ell} = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
S'arrêter à $1{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est la concentration dans la cuve, après dilution au centième, pas dans le mélange appliqué sur les cheveux.

COMPRENDRE
Le nombre stœchiométrique 2 concerne la molécule 1, pas la molécule C : il n'intervient pas ici. Deux chiffres significatifs, à cause de $\ell = 1{,}0$ cm.

À LA CALCULATRICE



Q14 La législation autorise jusqu'à 1,5 % en masse de molécule C dans le mélange colorant prêt à l'emploi. Vérifier que la crème colorante respecte la législation.

Données utiles $C_c = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q13) ; $M_C = 169\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse volumique du mélange proche de celle de l'eau : $\rho \approx 1{,}0 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans $V = 1{,}0$ L de mélange, la masse de molécule C est $m_C = C_c \times V \times M_C = 1{,}2 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 169 = 0{,}20$ g.

Ce litre de mélange a une masse $m = \rho \times V \approx 1{,}0 \times 10^3$ g.
Pourcentage en masse :

$$w_C = \frac{m_C}{m} = \frac{C_c \times M_C}{\rho} = \frac{1{,}2 \times 10^{-3} \times 169}{1{,}0 \times 10^3} = 2{,}0 \times 10^{-4}$$

$w_C = 0{,}020\ \% < 1{,}5\ \%$: la législation est respectée.

COMPRENDRE
La teneur trouvée est 75 fois plus faible que la limite : la conclusion ne dépend ni de l'approximation sur la masse volumique, ni du fait de raisonner sur le mélange plutôt que sur la crème seule (deux fois plus concentrée).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.2 \times 10^{-3} \times 169$

≈ 0.2028

$\dfrac{1.2 \times 10^{-3} \times 169}{1.0 \times 10^{3}}$

$\approx 2.028 \times 10^{-4}$

Q15 À l'aide des figures 7 et 8, déterminer la couleur principalement absorbée et en déduire la couleur dominante du « mélange prêt à l'application ».

Sur le spectre de la figure 7, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} \approx 445$ nm ($A \approx 1{,}1$). D'après la figure 8, cette longueur d'onde appartient à l'intervalle 435-480 nm : la couleur principalement absorbée est le bleu.

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, diamétralement opposée au bleu sur le diagramme en étoile : le jaune.

Couleur principalement absorbée : bleu ($\lambda_{max} \approx 445$ nm) ; couleur dominante du mélange : jaune.

PIÈGE
Donner la couleur absorbée comme couleur de la solution. Une solution a la couleur des radiations qu'elle laisse passer, c'est-à-dire la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe.

COMPRENDRE
La bande d'absorption est large (du violet au vert, encore $A \approx 1$ vers 525 nm) : la teinte réelle tire vers le jaune-orangé. La réponse attendue reste celle du maximum.

Q16 Donner la définition de la vitesse d'apparition du produit coloré, notée $v_{produit}$.

La vitesse volumique d'apparition du produit coloré P est la dérivée par rapport au temps de sa concentration en quantité de matière :

$$v_{produit} = \frac{d[P]}{dt}, \text{ en } mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

PIÈGE
Mettre un signe « $-$ » : il ne figure que dans la vitesse de disparition d'un réactif, dont la concentration diminue. Pour un produit, la dérivée est déjà positive.

Q17 À partir de la loi de Beer-Lambert, montrer que la vitesse d'apparition du produit coloré s'écrit $v_{produit} = \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell} \cdot \frac{dA}{dt}$.

Le produit coloré P est la seule espèce qui absorbe : $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot [P]$, donc $[P] = \dfrac{A}{\varepsilon \cdot \ell}$.

On reporte dans la définition de Q16. Comme ε et ℓ sont des constantes, elles sortent de la dérivée :

$$v_{produit} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{A}{\varepsilon \cdot \ell}\right) = \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell} \cdot \frac{dA}{dt}$$

$v_{produit} = \dfrac{1}{\varepsilon \cdot \ell} \cdot \dfrac{dA}{dt}$: c'est l'expression attendue.

COMPRENDRE
L'absorbance est proportionnelle à la concentration du produit : la courbe $A(t)$ a la même allure que $[P](t)$, et sa pente donne la vitesse à un facteur constant près.

Q18 Déterminer la vitesse d'apparition du produit v_{1500} à la date 1500 s.

Données utiles figure 9 ; $\varepsilon = 1{,}00 \times 10^5\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\ell = 1{,}0\ \text{cm}$

$\dfrac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$ à $t = 1500$ s est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $A = f(t)$ en ce point. On trace cette tangente sur la figure 9 ; elle passe par les points $(1000\ \text{s}; 0{,}69)$ et $(2000\ \text{s}; 1{,}17)$:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{1{,}17 - 0{,}69}{2000 - 1000} = 4{,}8 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

$$v_{1500} = \frac{1}{\varepsilon \cdot \ell} \cdot \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{4{,}8 \times 10^{-4}}{1{,}00 \times 10^5 \times 1{,}0}$$

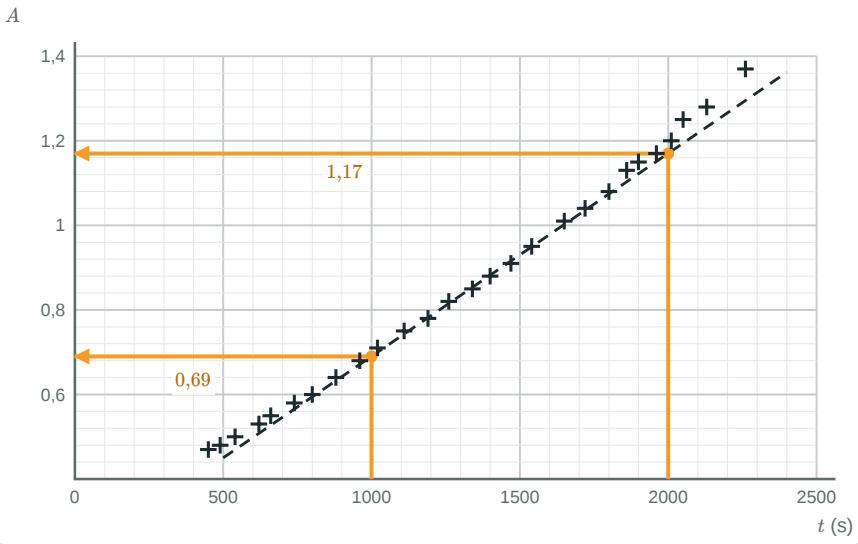
$$v_{1500} \approx 4{,}8 \times 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

PIÈGE

Calculer $\dfrac{A(1500)}{1500}$: c'est la pente d'une droite passant par l'origine, pas celle de la tangente. Prendre deux points éloignés sur la tangente tracée, et non deux points de mesure voisins.

COMPRENDRE

La lecture graphique limite la précision à deux chiffres significatifs : toute valeur comprise entre $4{,}5 \times 10^{-9}$ et $5{,}0 \times 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est recevable. Cette vitesse concerne l'échantillon dilué au centième.



Q18 · Figure 9 du sujet, avec la tangente à la date 1500 s et les deux points lus

À LA CALCULATRICE

