Le miel et les abeilles

Bac 2023 Nouvelle-Calédonie Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

A.1 Justifier en quoi la transformation chimique peut être considérée comme lente.

Sur la figure 1, la concentration $[\mathrm{S}]$ décroît progressivement pendant des centaines d'heures : après 1000 h, elle vaut encore $0{,}10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et continue de baisser.

L'évolution du système se suit sur une durée de plusieurs centaines d'heures : la transformation est **lente**.

COMPRENDRE
Une transformation est lente quand son évolution peut être suivie à l'œil ou avec un instrument de mesure usuel. Ici, l'expérience se fait sans invertase : cette enzyme joue le rôle de catalyseur dans le jabot de l'abeille.

A.2 En utilisant la figure 1, déterminer la concentration initiale en saccharose $[\mathrm{S}]_0$.

On lit l'ordonnée du point de la courbe d'abscisse $t = 0$ h.

$[\mathrm{S}]_0 = 0{,}40\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

A.3 Estimer, en expliquant la démarche, la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Données utiles $[\mathrm{S}]_0 = 0{,}40\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (A.2) ; transformation totale

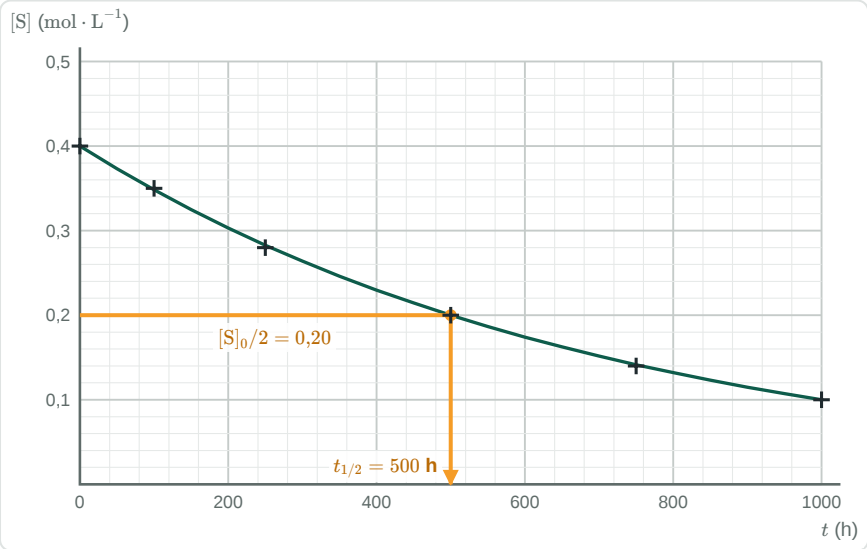
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. La transformation est totale et le saccharose est entièrement consommé à l'état final (l'eau est en excès) : à $t_{1/2}$, il reste la moitié du saccharose initial.

$$[\mathrm{S}](t_{1/2}) = \frac{[\mathrm{S}]_0}{2} = \frac{0{,}40}{2} = 0{,}20\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

On lit sur la figure 1 l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $0{,}20\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$t_{1/2} = 500$ h

PIÈGE
Lire la date à laquelle la courbe atteint la moitié de l'axe des ordonnées, ou prendre la moitié de la durée de l'expérience. Il faut partir de $[\mathrm{S}]_0/2$ et laisser le trait de lecture sur le graphique.



A.3 · Figure 1 du sujet : lecture du temps de demi-réaction

A.4 Définir la vitesse volumique de disparition v_{disp} du saccharose en fonction de la concentration en saccharose $[\text{S}]$.

La vitesse volumique de disparition du saccharose est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration.

$$v_{\text{disp}} = -\frac{\text{d}[\text{S}]}{\text{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

A.5 Indiquer, en justifiant qualitativement, comment varie la vitesse de disparition du saccharose au cours du temps.

À une date t, $\frac{\text{d}[\text{S}]}{\text{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe de la figure 1, et v_{disp} en est l'opposé.

La tangente est très inclinée vers le bas à $t = 0$, puis elle se rapproche de l'horizontale : son coefficient directeur, négatif, se rapproche de zéro.

La vitesse volumique de disparition du saccharose **diminue** au cours du temps.

COMPRENDRE
La concentration d'un réactif est un facteur cinétique. Le saccharose se raréfie au fil de la transformation, donc la réaction ralentit.

A.6 À partir de la modélisation représentée sur la figure 2, justifier que l'hypothèse de la cinétique d'ordre 1 est validée.

Pour une cinétique d'ordre 1, $\ln[\text{S}] = -k \times t + \ln[\text{S}]_0$: $\ln[\text{S}]$ est une fonction affine du temps, de coefficient directeur négatif $-k$.

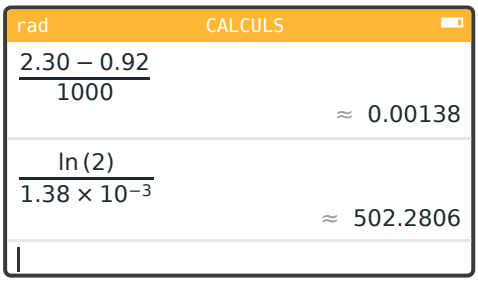
Sur la figure 2, les points expérimentaux sont alignés et la droite décroissante du modèle passe par tous ces points.

Les mesures suivent la loi affine attendue : l'hypothèse d'une cinétique d'**ordre 1** est validée.

COMPRENDRE
La droite donne k : entre $t = 0$ et 1000 h, $\ln[\text{S}]$ passe de $-0{,}92$ à $-2{,}30$, donc $k \approx 1{,}4 \times 10^{-3}$ h^{-1}. Alors $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx 500$ h, en accord avec A.3.

MÉTHODE
Autres tests de l'ordre 1 : $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale, ou vitesse de disparition proportionnelle à $[\text{S}]$ (droite passant par l'origine).

À LA CALCULATRICE



B.1 Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène H^+.

B.2 En considérant que l'acide gluconique est le seul acide présent dans le miel, écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Données utiles couple $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COOH}\,(\text{aq})$ / $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COO}^-\,(\text{aq})$; solution titrante $\text{Na}^+\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq})$

L'acide gluconique cède un ion H^+ à la base HO^- apportée par la solution titrante.

$$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COOH}\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COO}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

PIÈGE
Faire réagir l'acide avec l'eau ou écrire une double flèche. Une réaction support de titrage est totale (flèche simple) et met en jeu l'espèce titrante. L'ion Na^+, spectateur, ne figure pas dans l'équation.

B.3 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 l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés. Avant, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré.

B.4 Déterminer si le miel de châtaignier respecte la règlementation européenne.

Données utiles $m = 5{,}00$ g de miel dans le bécher ; $C_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; acidité libre : quantité d'acide en mmol pour $1{,}0$ kg de miel, au plus 50 mEq/kg

Volume à l'équivalence. Par la méthode des tangentes parallèles sur la figure 3 (saut de pH) : $V_E = 7{,}0$ mL.

Quantité d'acide titrée. À l'équivalence, d'après l'équation du titrage (B.2) : $n_{\text{acide}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B \times V_E$.

$$n_{\text{acide}} = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 7{,}0 \times 10^{-3} = 7{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} = 7{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mmol}$$

Cette quantité est contenue dans $5{,}00$ g de miel.

Acidité libre. Par proportionnalité, pour $1{,}0\ \text{kg} = 1{,}0 \times 10^3$ g de miel :

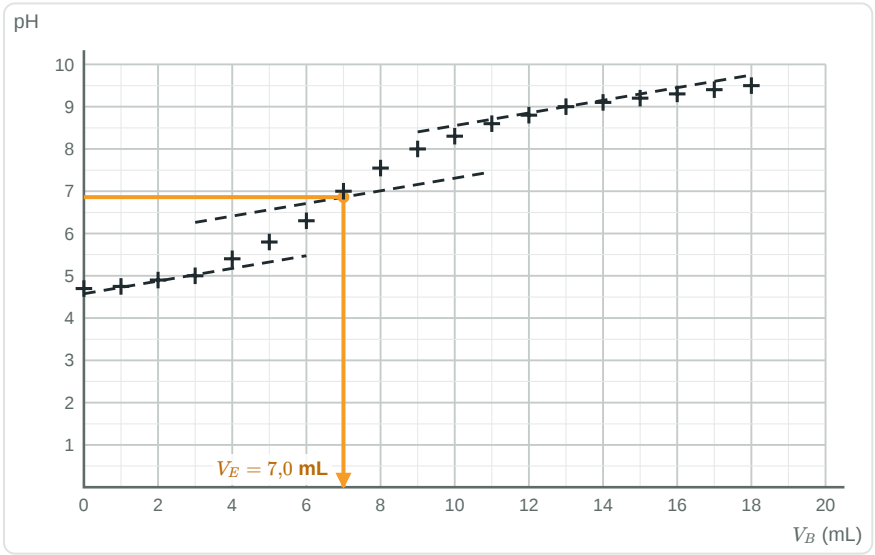
$$n = 7{,}0 \times 10^{-2} \times \frac{1{,}0 \times 10^3}{5{,}00} = 14\ \text{mmol}$$

Acidité libre : 14 mEq/kg < 50 mEq/kg : ce miel de châtaignier **respecte** la règlementation européenne.

PIÈGE
Convertir V_E en litres, et ne pas utiliser les $50{,}0$ mL de solution : toute la solution du bécher est titrée, seule compte la masse de miel dissoute ($5{,}00$ g).

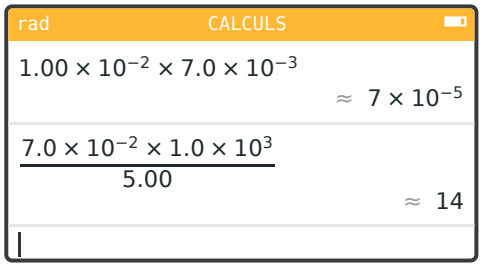
COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_E, la donnée la moins précise. Une lecture entre $6{,}5$ et $7{,}5$ mL donne 13 à 15 mEq/kg : la conclusion ne change pas.

MÉTHODE
Question ouverte : 1) repérer V_E en laissant la construction sur la courbe ; 2) relation à l'équivalence ; 3) ramener à la grandeur demandée (ici $1{,}0$ kg) ; 4) comparer à la norme et conclure.



B.4 · Figure 3 du sujet : méthode des tangentes parallèles (tirets) et lecture du volume à l'équivalence

À LA CALCULATRICE



C.1 Justifier le double intérêt du chauffage à reflux.

- Chauffer élève la température du milieu réactionnel : c'est un facteur cinétique, la transformation est **plus rapide**.
- Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : il n'y a **pas de perte de matière** (réactifs ou produits) malgré l'ébullition.

Le chauffage à reflux accélère la transformation sans perte de matière.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement ». La température agit ici sur la durée de la transformation, pas sur la quantité de produit obtenue à l'état final.

C.2 Vérifier que les quantités de matière initiales de 3-méthylbutan-1-ol et d'anhydride éthanoïque sont $n_1 = 9{,}1 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 9{,}1 \times 10^{-2}$ mol.

Données utiles alcool : $V_1 = 9{,}9$ mL, $\rho_1 = 0{,}81\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M_1 = 88{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; anhydride : $V_2 = 8{,}6$ mL, $\rho_2 = 1{,}08\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M_2 = 102{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour un liquide pur : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho \times V}{M}$.

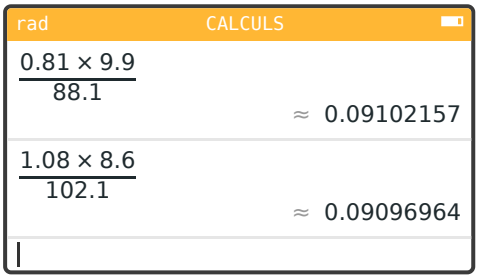
$$n_1 = \frac{\rho_1 \times V_1}{M_1} = \frac{0{,}81 \times 9{,}9}{88{,}1} = 9{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_2 = \frac{\rho_2 \times V_2}{M_2} = \frac{1{,}08 \times 8{,}6}{102{,}1} = 9{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_1 = n_2 = 9{,}1 \times 10^{-2}$ mol : on retrouve les deux valeurs annoncées.

COMPRENDRE
Les masses volumiques sont en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et les volumes en mL : le produit $\rho \times V$ donne directement des grammes, sans conversion.

À LA CALCULATRICE



C.3 Montrer que le rendement de la synthèse est d'environ 81 %.

Données utiles $n_f = 7{,}4 \times 10^{-2}$ mol ; $n_1 = n_2 = 9{,}1 \times 10^{-2}$ mol (C.2)

D'après l'équation, une mole d'alcool réagit avec une mole d'anhydride pour former une mole d'ester. Comme $n_1 = n_2$, le mélange est stœchiométrique ; si la transformation était totale :

$$n_{\text{max}} = n_1 = 9{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

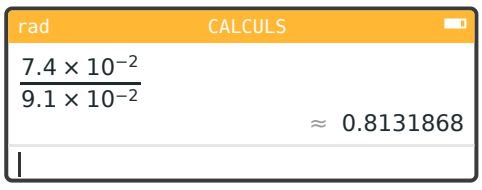
Rendement :

$$\eta = \frac{n_f}{n_{\text{max}}} = \frac{7{,}4 \times 10^{-2}}{9{,}1 \times 10^{-2}} = 0{,}81$$

$\eta = 0{,}81$, soit $81\ \%$: on retrouve la valeur attendue.

MÉTHODE
Rendement : 1) chercher le réactif limitant ; 2) en déduire la quantité maximale de produit avec les nombres stœchiométriques ; 3) diviser la quantité réellement obtenue par ce maximum.

À LA CALCULATRICE



C.4 Proposer une méthode permettant d'améliorer ce rendement.

On peut introduire l'un des deux réactifs en excès, par exemple l'anhydride éthanoïque : l'alcool, devenu réactif limitant, est alors consommé plus complètement.

Introduire un réactif **en excès** (ici l'anhydride éthanoïque).

COMPRENDRE
L'anhydride éthanoïque est très soluble dans l'eau, contrairement à l'ester : l'excès s'élimine au rinçage. On peut aussi limiter les pertes lors de la séparation et du rinçage.