Corrigé complet — Bac 2022 Métropole Jour 2

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Observation de la planète Mars** Lunette astronomique afocale · Grossissement · Pouvoir séparateur de l'œil · Diamètre apparent · Deuxième loi de Newton · Mouvement circulaire d'un satellite	10 pts	1 h 45	11 questions	p. 2
Ex 2	**L'arôme de vanille** Isomérie de constitution · Formule topologique et groupes caractéristiques · Extraction liquide-liquide · Chromatographie sur couche mince · Diagramme de prédominance · Titrage pH-métrique	5 pts	53 min	8 questions	p. 8
Ex 3	**Encre et effaceur** Spectre d'absorption et couleur · Dilution · Loi de Beer-Lambert · Titre massique · Diagramme de prédominance · Titrage par oxydoréduction	5 pts	53 min	9 questions	p. 12
Ex 4	**Des piles historiques** Pile électrochimique · Demi-équations d'oxydoréduction · Anode et cathode · Circulation des porteurs de charge · Réactif limitant · Capacité électrique d'une pile	5 pts	53 min	8 questions	p. 16

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Observation de la planète Mars

Bac 2022 Métropole Jour 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

Q1 Indiquer sur le schéma de l'annexe, au-dessus de la lentille correspondante, laquelle joue le rôle d'objectif et laquelle joue le rôle d'oculaire.

La lentille L_1 reçoit en premier la lumière venant de Mars : c'est l'**objectif**.

La lentille L_2 est celle derrière laquelle on place l'œil : c'est l'**oculaire**.

L_1 : objectif ; L_2 : oculaire (annexe complétée en Q3).

COMPRENDRE
L'objectif a toujours la plus grande distance focale (ici 900 mm contre 20 mm) : c'est un second moyen de reconnaître les deux lentilles.

Q2 Citer la propriété caractéristique d'une lunette afocale. Donner la position du foyer objet F_2 de L_2 par rapport au foyer image F_1' de L_1, puis placer ces deux points sur l'annexe.

Une lunette afocale donne d'un objet situé à l'infini une image elle aussi à l'infini : l'œil l'observe sans accommoder.

Pour cela, l'image intermédiaire, formée dans le plan focal image de L_1, doit se trouver dans le plan focal objet de L_2.

Sur l'annexe, F_2 est le symétrique de F_2' par rapport à O_2 : c'est le point déjà marqué sur l'axe, dans le plan en pointillés.

F_1' et F_2 sont confondus (annexe complétée en Q3).

PIÈGE
Écrire seulement « les foyers sont confondus » ne suffit pas : il faut préciser lesquels, le foyer image de l'objectif et le foyer objet de l'oculaire.

Q3 Tracer sur l'annexe la marche des rayons issus de P_1 et P_2 à travers L_1 (images intermédiaires P_1' et P_2'), puis à travers L_2 en faisant apparaître l'angle θ'.

À travers L_1 : le rayon qui passe par le centre optique O_1 n'est pas dévié. Les points P_1 et P_2 étant à l'infini, leurs images P_1' et P_2' sont dans le plan focal image de L_1, là où ce rayon coupe le plan en pointillés. Le second rayon de chaque faisceau converge vers la même image.

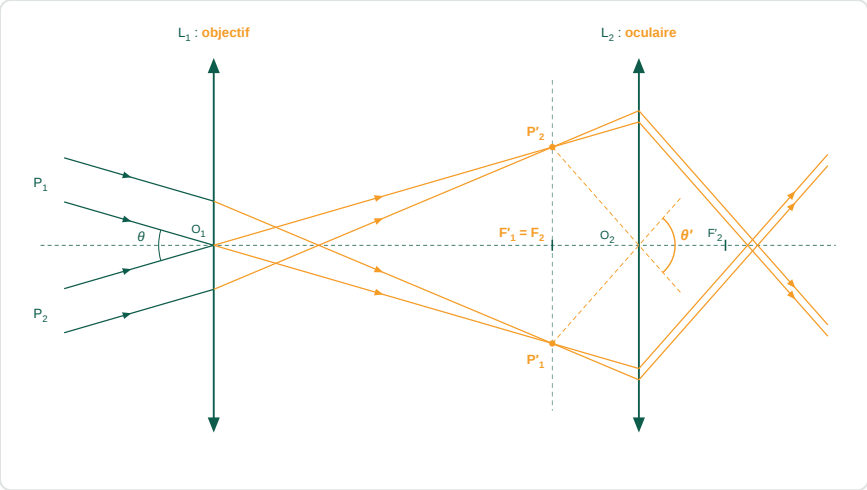
À travers L_2 : P_1' et P_2' sont dans le plan focal objet de L_2, donc chaque faisceau ressort parallèle. Sa direction est celle de la droite $(P_1'O_2)$, ou $(P_2'O_2)$, tracée en pointillés car un rayon passant par O_2 n'est pas dévié.

L'angle θ' est l'angle entre les deux faisceaux émergents.

Annexe complétée ci-dessous : P_1' et P_2' dans le plan focal commun, faisceaux émergents parallèles, angle θ' entre eux.

PIÈGE
Faire ressortir les rayons de L_2 parallèles à l'axe optique, ou oublier les flèches sur les rayons. Les traits de construction se tracent en pointillés.

MÉTHODE
Objet à l'infini : 1) rayon par O_1, non dévié, jusqu'au plan focal image ; 2) les autres rayons du faisceau rejoignent ce point ; 3) droite image–O_2 ; 4) rayons émergents parallèles à cette droite.



Q3 · Annexe complétée (schéma non à l'échelle) : en orange, ce que l'on ajoute

Q4 Calculer la valeur du grossissement G_{lunette} de la lunette utilisée.

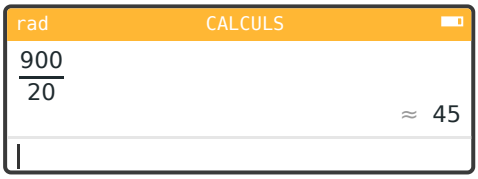
Données utiles $f'_1 = 900$ mm ; $f'_2 = 20$ mm

$$G_{\text{lunette}} = \frac{f'_1}{f'_2} = \frac{900 \text{ mm}}{20 \text{ mm}}$$

$G_{\text{lunette}} = 45$ (sans unité)

COMPRENDRE
Le grossissement est un rapport de deux longueurs exprimées dans la même unité : il n'a pas d'unité. Deux chiffres significatifs, comme f'_2, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



Q5 En janvier 2021, l'observateur voit Mars à l'œil nu comme un point lumineux. Justifier cette observation.

Données utiles $\theta = 4{,}9 \times 10^{-5}$ rad ; $\varepsilon = 2{,}9 \times 10^{-4}$ rad

L'œil ne distingue deux points que s'ils sont vus sous un angle supérieur à son pouvoir séparateur ε.

Ici $\theta = 4{,}9 \times 10^{-5}$ rad $= 0{,}49 \times 10^{-4}$ rad, valeur inférieure à $\varepsilon = 2{,}9 \times 10^{-4}$ rad.

Les bords opposés P_1 et P_2 de Mars ne sont donc pas séparés par l'œil.

$\theta < \varepsilon$: à l'œil nu, Mars apparaît comme un point lumineux.

PIÈGE
Comparer $4{,}9$ et $2{,}9$ sans regarder les puissances de dix conduit à la conclusion inverse. Écrire les deux angles avec la même puissance avant de conclure.

Q6 Indiquer ce que l'observateur voit en utilisant la lunette astronomique précédente. Justifier par un calcul.

Données utiles $G_{\text{lunette}} = 45$ (Q4) ; $\theta = 4{,}9 \times 10^{-5}$ rad ; $\varepsilon = 2{,}9 \times 10^{-4}$ rad

Le grossissement est le rapport de l'angle θ' sous lequel l'objet est vu à travers la lunette à l'angle θ sous lequel il est vu à l'œil nu :

$G_{\text{lunette}} = \dfrac{\theta'}{\theta}$, donc $\theta' = G_{\text{lunette}} \times \theta$.

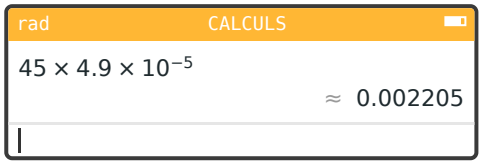
$$\theta' = 45 \times 4{,}9 \times 10^{-5} = 2{,}2 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

Or $2{,}2 \times 10^{-3}$ rad $= 22 \times 10^{-4}$ rad, valeur supérieure à $\varepsilon = 2{,}9 \times 10^{-4}$ rad : l'œil sépare maintenant P_1 et P_2.

$\theta' = 2{,}2 \times 10^{-3}$ rad $> \varepsilon$: à travers la lunette, Mars est vue comme un disque.

COMPRENDRE
La lunette ne rapproche pas Mars : elle augmente l'angle sous lequel on la voit. C'est cet angle, comparé à ε, qui décide si l'on perçoit un point ou un disque.

À LA CALCULATRICE



Q7 Associer, en expliquant la démarche, les angles θ_1 et θ_2 aux points A et B de la figure 1. En déduire les valeurs de θ_1 et θ_2 .

D'après $\theta = \dfrac{d_M}{D}$, avec d_M constant, l'angle est d'autant plus grand que la distance Terre-Mars D est petite.

Sur la figure 2, $D_1 < D_2$, donc $\theta_1 > \theta_2$: θ_1 est l'angle maximal et θ_2 l'angle minimal.

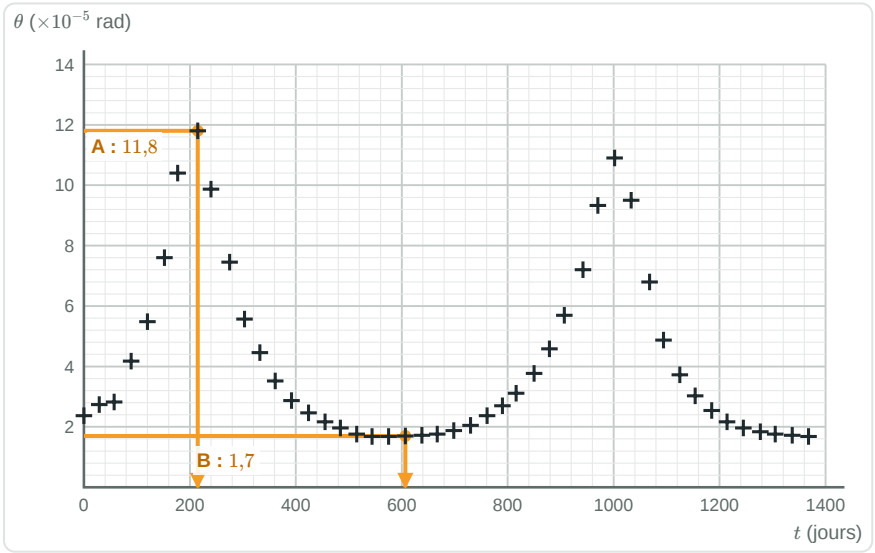
Sur la figure 1, A est un maximum de θ et B un minimum : θ_1 correspond à A et θ_2 à B.

Lecture graphique (une petite division vaut $0{,}4 \times 10^{-5}$ rad) :

$\theta_1 = \theta_A = 1{,}18 \times 10^{-4}$ rad ; $\theta_2 = \theta_B = 1{,}7 \times 10^{-5}$ rad

PIÈGE
L'axe vertical est gradué en notation de tableur : « 1,20E-04 » signifie $1{,}20 \times 10^{-4}$ rad. Sur la copie, on écrit toujours la puissance de dix.

COMPRENDRE
Une lecture à une demi-division près est acceptée : $1{,}16$ à $1{,}20 \times 10^{-4}$ rad pour A, $1{,}6$ à $1{,}8 \times 10^{-5}$ rad pour B.



Q7 · Figure 1 du sujet (points reportés approximativement) avec les lectures en A et en B

Q8 En utilisant la figure 2, montrer que $d_M = \dfrac{2\,r_{SM}}{\left(\dfrac{1}{\theta_1}+\dfrac{1}{\theta_2}\right)}$.

La relation $\theta = \dfrac{d_M}{D}$ s'écrit pour chaque position : $D_1 = \dfrac{d_M}{\theta_1}$ et $D_2 = \dfrac{d_M}{\theta_2}$.

Sur la figure 2, les deux positions de Mars sont diamétralement opposées sur son orbite de rayon r_{SM}, et la Terre est sur ce diamètre :

$$D_1 + D_2 = 2\,r_{SM}$$

En remplaçant : $\dfrac{d_M}{\theta_1} + \dfrac{d_M}{\theta_2} = 2\,r_{SM}$, soit $d_M\left(\dfrac{1}{\theta_1}+\dfrac{1}{\theta_2}\right) = 2\,r_{SM}$.

$d_M = \dfrac{2\,r_{SM}}{\left(\dfrac{1}{\theta_1}+\dfrac{1}{\theta_2}\right)}$: c'est l'expression attendue.

MÉTHODE
Pour un « montrer que » littéral : repérer sur le schéma une relation entre longueurs ($D_1 + D_2 = 2\,r_{SM}$), y remplacer chaque longueur par son expression, puis isoler la grandeur cherchée.

Q9 Calculer la valeur du diamètre d_M de la planète Mars. Commenter.

Données utiles $r_{SM} = 2{,}28 \times 10^8$ km ; $\theta_1 = 1{,}18 \times 10^{-4}$ rad et $\theta_2 = 1{,}7 \times 10^{-5}$ rad (Q7) ; $d_{\text{Ref}} = 6{,}78 \times 10^3$ km

$$d_M = \frac{2 \times 2{,}28 \times 10^8}{\dfrac{1}{1{,}18 \times 10^{-4}} + \dfrac{1}{1{,}7 \times 10^{-5}}} = 6{,}8 \times 10^3 \text{ km}$$

Les angles sont sans dimension : d_M s'obtient dans l'unité de r_{SM}, le kilomètre.

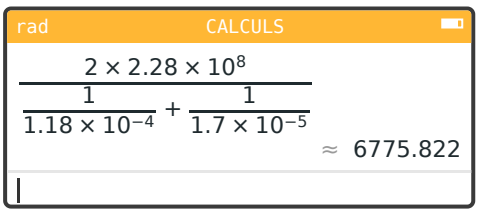
Commentaire : cette valeur est égale, à la précision de la lecture graphique, au diamètre de référence $d_{\text{Ref}} = 6{,}78 \times 10^3$ km.

$d_M = 6{,}8 \times 10^3$ km, en accord avec $d_{\text{Ref}} = 6{,}78 \times 10^3$ km.

PIÈGE
Oublier les parenthèses autour du dénominateur à la calculatrice, ou additionner θ_1 et θ_2 au lieu de leurs inverses.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement, car θ_2 n'en a que deux. Le terme $1/\theta_2$ pèse sept fois plus que $1/\theta_1$: c'est la lecture en B qui fixe la précision du résultat.

À LA CALCULATRICE



Q10 En utilisant une loi de Newton, établir que la vitesse de Phobos sur son orbite circulaire autour de Mars est $v = \sqrt{\dfrac{G\,M_M}{r_{MP}}}$.

Système {Phobos}, de masse m ; référentiel centré sur Mars (marsocentrique), supposé galiléen.

Seule force : l'attraction gravitationnelle de Mars, $\overrightarrow{F} = \dfrac{G\,m\,M_M}{r_{MP}^2}\,\vec{u}_N$,

où $\vec{u}_N$ est le vecteur unitaire dirigé de Phobos vers le centre de Mars.

Deuxième loi de Newton : $\overrightarrow{F} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \dfrac{G\,M_M}{r_{MP}^2}\,\vec{u}_N$.

Dans le repère de Frenet, pour un mouvement circulaire de rayon r_{MP} : $\vec{a} = \dfrac{v^2}{r_{MP}}\,\vec{u}_N + \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\,\vec{u}_T$.

Par identification selon $\vec{u}_N$: $\dfrac{v^2}{r_{MP}} = \dfrac{G\,M_M}{r_{MP}^2}$, soit $v^2 = \dfrac{G\,M_M}{r_{MP}}$.

$$\boxed{v = \sqrt{\dfrac{G\,M_M}{r_{MP}}}}$$

PIÈGE

Ne pas préciser le système et le référentiel, ou ne pas définir le vecteur unitaire, coûte des points même si le résultat final est juste.

COMPRENDRE

Selon $\vec{u}_T$, l'identification donne $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$: le mouvement est uniforme. La masse de Phobos se simplifie : la vitesse ne dépend que de Mars et du rayon de l'orbite.

Q11 Déterminer la valeur de la masse M_M de Mars. Commenter.

Données utiles $T = 7\text{ h }39\text{ min}$; $r_{MP} = 9{,}38 \times 10^3$ km ; $G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$; $M_T = 5{,}97 \times 10^{24}$ kg ; v (Q10)

Le mouvement est circulaire uniforme : Phobos parcourt le périmètre $2\pi\, r_{MP}$ pendant la période T, donc $v = \dfrac{2\pi\, r_{MP}}{T}$.

Avec Q10 : $\dfrac{2\pi\, r_{MP}}{T} = \sqrt{\dfrac{G\, M_M}{r_{MP}}}$. En élevant au carré : $\dfrac{4\pi^2\, r_{MP}^2}{T^2} = \dfrac{G\, M_M}{r_{MP}}$, d'où

$$M_M = \frac{4\pi^2\, r_{MP}^3}{G\, T^2}$$

Conversions : $T = 7 \times 3600 + 39 \times 60 = 27\,540$ s ; $r_{MP} = 9{,}38 \times 10^6$ m.

$$M_M = \frac{4\pi^2 \times (9{,}38 \times 10^6)^3}{6{,}67 \times 10^{-11} \times 27\,540^2} = 6{,}44 \times 10^{23}\ \text{kg}$$

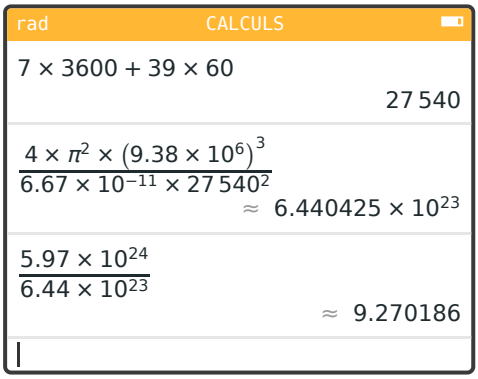
Commentaire : $\dfrac{M_T}{M_M} = \dfrac{5{,}97 \times 10^{24}}{6{,}44 \times 10^{23}} = 9{,}27$. La masse de Mars est environ dix fois plus petite que celle de la Terre, comme l'annonce l'énoncé.

$M_M = 6{,}44 \times 10^{23}$ kg, soit $M_T / M_M \approx 9{,}3$: cohérent avec « environ dix fois moins ».

PIÈGE
Laisser r_{MP} en kilomètres : G est en unités SI, le rayon doit être en mètres. Comme il est au cube, l'erreur est d'un facteur 10^9.

MÉTHODE
Question ouverte : écrire deux expressions de la même grandeur (ici v par Newton et v par le périmètre), les égaler, isoler l'inconnue, puis seulement passer aux nombres. La démarche est notée même inaboutie.

À LA CALCULATRICE



L'arôme de vanille

Bac 2022 Métropole Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Indiquer si les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont des isomères de constitution. Justifier.

Formule brute de la vanilline : $C_8H_8O_3$.

Formule brute de l'éthylvanilline : $C_9H_{10}O_3$ (un groupe CH_2 de plus).

Des isomères de constitution ont la même formule brute et des enchaînements d'atomes différents.

Les formules brutes sont différentes : la vanilline et l'éthylvanilline ne sont **pas** des isomères de constitution.

PIÈGE
Répondre « non, car les formules sont différentes » sans écrire les deux formules brutes : la justification attendue repose sur elles.

MÉTHODE
Compter les atomes groupe par groupe sur la formule semi-développée : le cycle (C_6H_3), puis OH, OCH_3 et CHO.

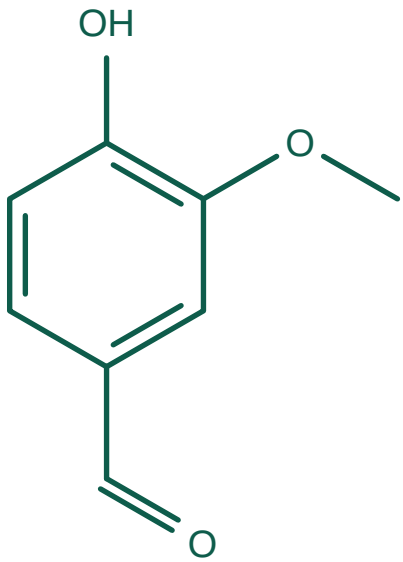
Q2 Représenter la formule topologique de la molécule de vanilline.

Chaque sommet ou extrémité de trait représente un atome de carbone ; les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits ; les atomes d'oxygène et l'hydrogène du groupe OH sont écrits.

Formule topologique : voir la figure ci-dessous (cycle à six carbones portant OH, $O-CH_3$ et $CH=O$).

PIÈGE
Oublier le trait après l'oxygène du groupe $O-CH_3$: sans lui, on dessine un second groupe OH et il manque un carbone.

COMPRENDRE
Le carbone du groupe CHO est le sommet placé sous le cycle : son hydrogène est sous-entendu, seule la double liaison vers O est dessinée.



Q2 · Formule topologique de la vanilline

Q3 Sur la molécule de la question Q2, entourer deux groupes caractéristiques et nommer la famille fonctionnelle associée à chacun.

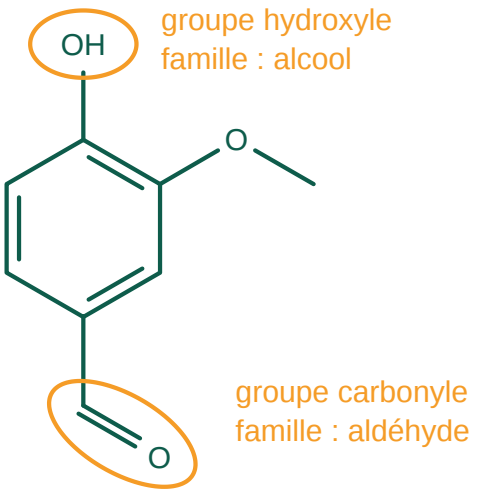
Groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$: famille des alcools.

Groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$ en bout de chaîne (carbone lié à un H) : famille des aldéhydes.

Groupes entourés sur la figure : hydroxyle (alcool) et carbonyle (aldéhyde).

PIÈGE
Confondre aldéhyde et cétone : dans une cétone, le carbone du groupe carbonyle est lié à deux atomes de carbone.

COMPRENDRE
Le groupe OH est ici porté par un cycle aromatique : en toute rigueur c'est un phénol, famille hors programme. La réponse « alcool » est celle attendue en Terminale.



Q3 · Deux groupes caractéristiques entourés

Q4 Schématiser l'ampoule à décanter après agitation dans le cas du produit 2, en précisant la position relative des phases et celle qui contient la vanilline. Justifier.

Données utiles densité de l'acétate d'éthyle : 0,897 ; densité de l'eau salée : supérieure à 1 ; acétate d'éthyle non miscible avec l'eau ; vanilline très soluble dans l'acétate d'éthyle, très peu soluble dans l'eau salée

L'acétate d'éthyle n'est pas miscible avec l'eau : on observe deux phases.

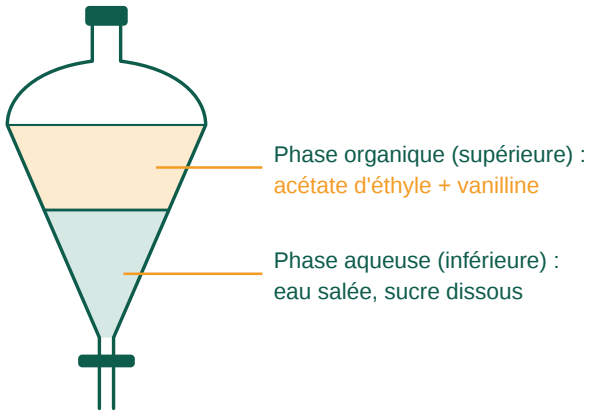
Sa densité (0,897) est inférieure à celle de la solution aqueuse salée (supérieure à 1) : la phase organique est au-dessus, la phase aqueuse au-dessous.

La vanilline est très soluble dans l'acétate d'éthyle et très peu soluble dans l'eau salée : elle passe dans la phase organique.

Phase supérieure : phase organique (acétate d'éthyle) contenant la vanilline ; phase inférieure : phase aqueuse salée.

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position dépend uniquement des densités : il faut les comparer explicitement.

COMPRENDRE
Le chlorure de sodium diminue encore la solubilité de la vanilline dans l'eau : l'extraction par l'acétate d'éthyle est plus complète.



Q4 · Ampoule à décanter après agitation et décantation (produit 2)

Q5 Identifier, en justifiant, les produits du commerce contenant de la vanilline.

Sur une même plaque et avec le même éluant, une espèce chimique donnée migre toujours à la même hauteur.

Le dépôt de référence V donne une seule tache. Les dépôts P1 et P2 présentent chacun une tache à cette même hauteur. La tache du dépôt P3 est située à une hauteur différente.

Les produits 1 et 2 contiennent de la vanilline ; le produit 3 n'en contient pas.

COMPRENDRE
Le dépôt P1 donne plusieurs taches : l'extrait de gousses est un mélange de plusieurs espèces. La tache unique de P3 correspond à une autre espèce, vraisemblablement l'éthylvanilline.

Q6 Justifier que la vanilline se trouve sous forme d'ion vanillinate A^- au début du titrage.

Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{AH}/\mathrm{A}^-) = 7{,}4$; figure 4

Sur la figure 4, au début du titrage ($V = 0$), le pH de la solution S vaut environ 9,8.

Or, si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, la forme basique du couple prédomine.

$\mathrm{pH} \approx 9{,}8 > \mathrm{p}K_A = 7{,}4$: la forme basique A^- (ion vanillinate) prédomine au début du titrage.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, y placer $\mathrm{p}K_A$: l'acide AH prédomine à gauche, la base A^- à droite. Situer ensuite le pH lu sur la courbe.

Q7 Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'ion vanillinate et l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est la solution $(\mathrm{H_3O^+\,(aq)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)})$. La base A^- capte un ion H^+ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$.

$$\mathrm{A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow AH\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer Cl^- ou écrire HCl : l'ion chlorure est spectateur et l'espèce réactive est $\mathrm{H_3O^+}$.

Q8 Vérifier si l'appellation « extrait de vanille » peut être attribuée à l'extrait étudié.

Données utiles $m_{\text{produit}} = 0{,}31$ g dans $V_{\text{fiole}} = 100{,}0$ mL ; prise d'essai $V_S = 50{,}0$ mL ; $c_A = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; seuil légal : 2 g de vanilline par kg d'extrait

Volumes équivalents. Chaque équivalence correspond à un minimum de la courbe dérivée : $V_{E1} = 2{,}3$ mL et $V_{E2} = 12{,}6$ mL. Le volume d'acide qui titre l'ion vanillinate est

$$V_A = V_{E2} - V_{E1} = 12{,}6 - 2{,}3 = 10{,}3\ \text{mL}$$

Quantité titrée. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de Q7 : $n(\text{A}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A\, V_A$.

$$n(\text{A}^-) = 4{,}1 \times 10^{-3} \times 10{,}3 \times 10^{-3} = 4{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

Masse de vanilline dans l'échantillon. La fiole de 100,0 mL contient deux fois la prise d'essai, et une mole de vanilline donne une mole d'ion vanillinate :

$$m = 2\, c_A\, V_A\, M = 2 \times 4{,}1 \times 10^{-3} \times 10{,}3 \times 10^{-3} \times 152 = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{g}$$

Masse par kilogramme d'extrait. 0,31 g de produit contient $1{,}3 \times 10^{-2}$ g de vanilline, donc 1000 g en contiennent

$$m_{\text{kg}} = \frac{1{,}28 \times 10^{-2}}{0{,}31} \times 1000 = 41\ \text{g}$$

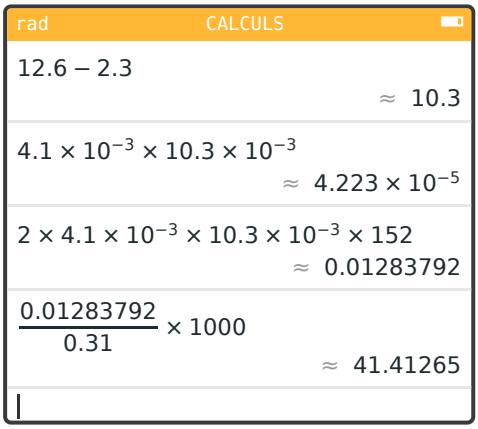
41 g de vanilline par kg, valeur très supérieure aux 2 g exigés : l'appellation « extrait de vanille » peut être attribuée au produit 1.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : le titrage porte sur 50,0 mL alors que les 0,31 g de produit sont dissous dans 100,0 mL. On trouverait 21 g par kg.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_A et la masse de produit (0,31 g). On garde la valeur non arrondie pour les calculs intermédiaires.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (volume équivalent, quantité de matière, masse, passage au kilogramme), puis conclure par une comparaison chiffrée avec le seuil légal.

À LA CALCULATRICE



Encre et effaceur

Bac 2022 Métropole Jour 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Montrer que le spectre d'absorption obtenu est en accord avec la couleur de l'encre.

Données utiles figure 1 ; cercle chromatique

Sur la figure 1, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} = 580$ nm.
D'après le cercle chromatique, cette radiation correspond à l'orangé.

Une solution a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus, c'est-à-dire la couleur placée à l'opposé sur le cercle chromatique : en face de l'orangé se trouve le bleu.

La solution absorbe surtout l'orangé (580 nm), elle paraît donc bleue : le spectre est en accord avec la couleur de l'encre.

PIÈGE
Dire que l'encre « absorbe le bleu ». C'est l'inverse : les radiations bleues (430 à 480 nm) sont très peu absorbées, elles traversent la solution et parviennent à l'œil.

Q2 Nommer la verrerie nécessaire à la préparation par dilution de la solution S2, en précisant les volumes.

Données utiles $V_2 = 100$ mL ; facteur de dilution $F = 20$

Une dilution ne modifie pas la quantité de soluté prélevée : $C_1\,V_{prélevé} = C_2\,V_2$ avec $C_1 = 20\,C_2$. Le volume de solution mère S1 à prélever est donc :

$$V_{prélevé} = \frac{V_2}{F} = \frac{100}{20} = 5{,}0\ \text{mL}$$

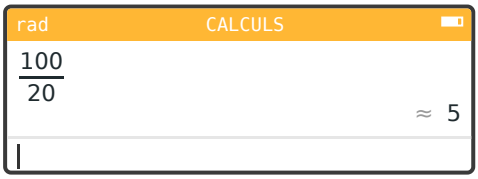
On verse un peu de solution S1 dans un bécher, on en prélève 5,0 mL avec une pipette jaugée, on les introduit dans une fiole jaugée de 100 mL, puis on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise.

Pipette jaugée de 5,0 mL (avec propipette), fiole jaugée de 100,0 mL et bécher de prélèvement.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes. Une dilution précise exige de la verrerie jaugée : pipette pour le prélèvement, fiole pour le volume final.

MÉTHODE
Facteur de dilution : $F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} = \frac{V_{fille}}{V_{prélevé}}$. Le volume de la fiole divisé par F donne celui de la pipette.

À LA CALCULATRICE



Q3 Déterminer, en utilisant la loi de Beer-Lambert et la figure 1, la concentration en quantité de matière en bleu d'aniline de la solution S2.

Données utiles $\varepsilon = 5{,}00 \times 10^4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 580 nm ; $\ell = 1{,}0$ cm

Le coefficient ε est donné à $\lambda = 580$ nm : on lit sur la figure 1 l'absorbance à cette longueur d'onde, $A = 0{,}75$.

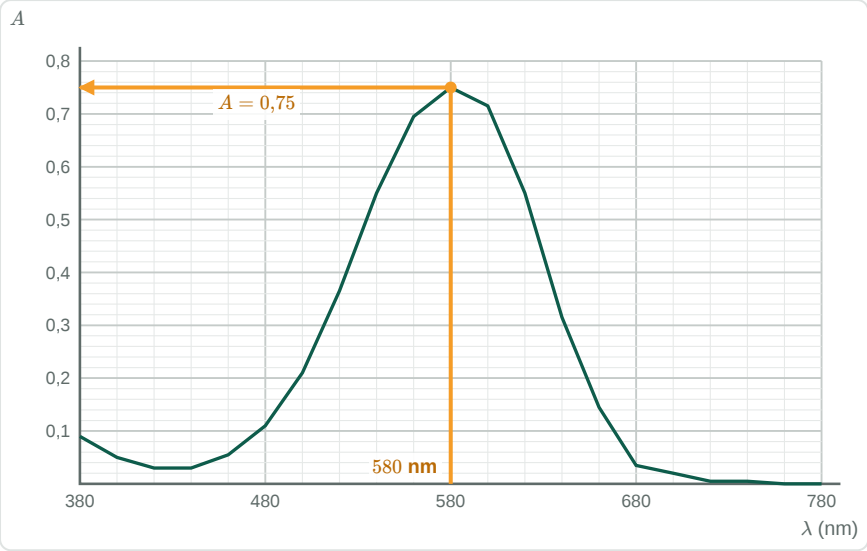
Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon\,\ell\,C_2$, donc $C_2 = \frac{A}{\varepsilon\,\ell}$.

$$C_2 = \frac{0{,}75}{5{,}00 \times 10^4 \times 1{,}0} = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_2 = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Lire l'absorbance à une autre longueur d'onde que 580 nm : la valeur de ε fournie n'est valable qu'à cette longueur d'onde.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : l'absorbance lue (0,75) et ℓ (1,0 cm) n'en ont que deux, même si ε en a trois.



Q3 · Figure 1 du sujet, avec la lecture de l'absorbance à 580 nm

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.75}{5.00 \times 10^4 \times 1.0} \approx 1.5 \times 10^{-5}$$

Q4 Montrer que la quantité de matière de bleu d'aniline présente dans une cartouche d'encre est environ égale à $3{,}0 \times 10^{-5}$ mol.

Données utiles $C_2 = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3) ; $F = 20$; $V_1 = 100$ mL

S2 est obtenue en diluant 20 fois S1, donc $C_1 = 20\,C_2 = 20 \times 1{,}5 \times 10^{-5} = 3{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Toute l'encre de la cartouche a été introduite dans la fiole de volume V_1 : le bleu d'aniline de la cartouche se retrouve entièrement dans S1.

$$n_{\text{bleu}} = C_1\,V_1 = 3{,}0 \times 10^{-4} \times 100 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

$n_{\text{bleu}} = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol, ce qui est bien la valeur attendue.

PIÈGE
Multiplier C_1 par le volume de la cartouche (0,60 mL). C_1 est la concentration de la solution S1, dont le volume est 100 mL ; l'encre pure est bien plus concentrée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$20 \times 1.5 \times 10^{-5} \approx 3 \times 10^{-4}$$

$$3.0 \times 10^{-4} \times 100 \times 10^{-3} \approx 3 \times 10^{-5}$$

Q5 Calculer le titre massique en bleu d'aniline de l'encre contenue dans la cartouche. Conclure.

Données utiles $n_{\text{bleu}} = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol (Q4) ; $M_{\text{bleu}} = 737{,}7\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{encre}} = 1{,}1\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $V_{\text{cartouche}} = 0{,}60$ mL

Le titre massique est le rapport de la masse de bleu d'aniline à la masse d'encre de la cartouche :

$$w = \frac{m_{\text{bleu}}}{m_{\text{encre}}} = \frac{n_{\text{bleu}}\,M_{\text{bleu}}}{\rho_{\text{encre}}\,V_{\text{cartouche}}}$$

$$w = \frac{3{,}0 \times 10^{-5} \times 737{,}7}{1{,}1 \times 0{,}60} = 3{,}4 \times 10^{-2}$$

L'énoncé annonce 3 à 5 % en masse de colorant : la valeur obtenue est dans cet intervalle.

$w = 3{,}4\ \%$: résultat en accord avec la composition annoncée (3 à 5 %).

PIÈGE
Oublier la conclusion demandée : il faut comparer explicitement le résultat à l'intervalle 3 à 5 % donné dans l'introduction.

COMPRENDRE
Les masses sont $m_{\text{bleu}} = 2{,}2 \times 10^{-2}$ g et $m_{\text{encre}} = 0{,}66$ g. La masse volumique étant en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, le volume reste en mL.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \times 737.7}{1.1 \times 0.60} \approx 0.03353182$$

Q6 À l'aide d'un diagramme de prédominance, justifier que l'ion sulfite SO_3^{2-} est majoritaire par rapport à HSO_3^- et (SO_2, H_2O) dans la solution S.

Données utiles $pK_{A1} = 1{,}8$; $pK_{A2} = 7{,}0$; pH de S : 11,0

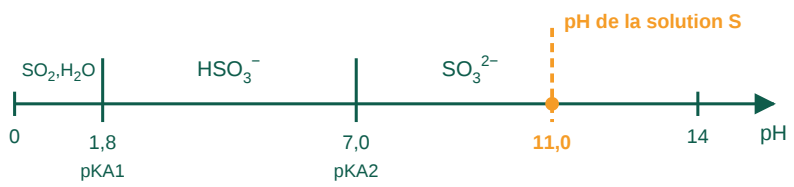
Pour un couple acide / base, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base si $pH > pK_A$. On en déduit le diagramme de prédominance ci-dessous.

Le pH de la solution S vaut 11,0 : il est supérieur à $pK_{A2} = 7{,}0$, donc situé dans le domaine de prédominance de SO_3^{2-}.

$pH = 11{,}0 > pK_{A2}$: l'ion sulfite SO_3^{2-} est l'espèce majoritaire dans la solution S.

COMPRENDRE

L'écart est de 4 unités de pH : $\frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 10^{pH - pK_{A2}} = 10^4$. L'ion sulfite est donc ultra-majoritaire.



Q6 · Diagramme de prédominance des espèces ; le pH de la solution S est repéré en orange

Q7 Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction support du titrage en milieu basique entre les ions sulfite SO_3^{2-} et le diiode I_2.

Données utiles couples $SO_4^{2-}(aq)$ / $SO_3^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)$ / $I^-(aq)$; demi-équation du couple sulfate / sulfite en milieu basique

L'ion sulfite est le réducteur : il est oxydé (demi-équation de l'énoncé lue de droite à gauche).

$$SO_3^{2-}(aq) + 2\,HO^-(aq) = SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + 2\,e^-$$

Le diiode est l'oxydant : il est réduit.

$$I_2(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-(aq)$$

Chaque demi-équation met en jeu 2 électrons : on les additionne membre à membre.

$$SO_3^{2-}(aq) + I_2(aq) + 2\,HO^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq) + H_2O(l)$$

PIÈGE

Laisser des électrons dans l'équation finale, ou équilibrer avec des ions H^+ : le milieu est basique (pH 11), l'équation s'écrit avec HO^-.

MÉTHODE

Vérifier le bilan : atomes (S, I, O, H) et charges. Ici la charge totale vaut -4 de chaque côté.

Q8 Montrer que la quantité de matière d'ions sulfite contenue dans un effaceur est voisine de 8×10^{-5} mol.

Données utiles $C_{I_2} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 8{,}2$ mL

À l'équivalence du titrage, le diiode versé et les ions sulfite initialement présents sont en proportions stœchiométriques. D'après l'équation de Q7 (1 pour 1) :

$$n_{SO_3^{2-}} = n_{I_2,\,\text{versé}} = C_{I_2} V_E$$

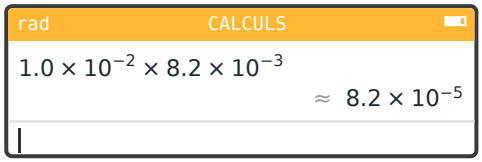
$$n_{SO_3^{2-}} = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 8{,}2 \times 10^{-3} = 8{,}2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Tous les ions sulfite de l'effaceur sont passés dans la solution S, titrée en totalité.

$n_{SO_3^{2-}} = 8{,}2 \times 10^{-5}$ mol, valeur voisine de 8×10^{-5} mol.

PIÈGE
Laisser V_E en mL : la concentration est en mol · L^{-1}, il faut $V_E = 8{,}2 \times 10^{-3}$ L.

À LA CALCULATRICE



Q9 En déduire le nombre de cartouches d'encre que l'on peut effacer avec un seul effaceur, la réaction mettant en jeu une mole de bleu d'aniline pour une mole d'ions sulfite.

Données utiles $n_{SO_3^{2-}} = 8{,}2 \times 10^{-5}$ mol (Q8) ; $n_{\text{bleu}} = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol par cartouche (Q4)

Une mole d'ions sulfite réagit avec une mole de bleu d'aniline : l'effaceur peut donc décolorer $n_{\text{bleu, effacé}} = n_{SO_3^{2-}} = 8{,}2 \times 10^{-5}$ mol de colorant.

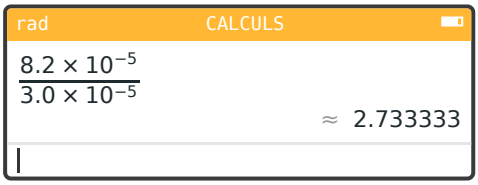
Nombre de cartouches correspondant :

$$N = \frac{n_{SO_3^{2-}}}{n_{\text{bleu}}} = \frac{8{,}2 \times 10^{-5}}{3{,}0 \times 10^{-5}} = 2{,}7$$

$N \approx 2{,}7$: un effaceur permet d'effacer l'encre de deux cartouches entières, presque trois.

COMPRENDRE
Le résultat est réaliste : on n'efface que quelques mots parmi tout ce que l'on écrit, un effaceur dure donc bien plus longtemps que trois cartouches.

À LA CALCULATRICE



Des piles historiques

Bac 2022 Métropole Jour 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Justifier que la transformation chimique ayant lieu lorsque la cellule débite s'écrit $\mathrm{Zn\,(s) + 2\,H^+\,(aq) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + H_2\,(g)}$.

Données utiles couples $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)}$ / $\mathrm{Zn\,(s)}$ et $\mathrm{H^+\,(aq)}$ / $\mathrm{H_2\,(g)}$; dégagement gazeux observé ; cuivre inerte

Le gaz observé est le dihydrogène : les ions $\mathrm{H^+}$ sont réduits. Le cuivre étant inerte, le réducteur qui réagit est le zinc métallique.

Oxydation : $\mathrm{Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$

Réduction : $\mathrm{2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)}$

Les deux demi-équations échangent chacune deux électrons : on les additionne membre à membre.

$\mathrm{Zn\,(s) + 2\,H^+\,(aq) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + H_2\,(g)}$

MÉTHODE
Repérer d'abord les réactifs grâce aux observations (ici le gaz formé), écrire chaque demi-équation dans le sens où elle se produit, puis vérifier que le nombre d'électrons cédés égale le nombre d'électrons captés avant d'additionner.

Q2 En déduire quelle électrode, du zinc ou du cuivre, joue le rôle de cathode. Justifier.

La cathode est l'électrode où se produit la réduction. Ici, ce sont les ions $\mathrm{H^+}$ qui sont réduits. Le zinc, lui, est oxydé : il constitue l'anode. La réduction des ions $\mathrm{H^+}$ a donc lieu à la surface du cuivre, qui reçoit les électrons par le circuit extérieur sans être transformé.

La cathode est l'électrode de **cuivre**.

PIÈGE
Chercher une demi-équation faisant intervenir le cuivre. Une électrode inerte n'est ni oxydée ni réduite : elle sert seulement de surface d'échange pour les électrons.

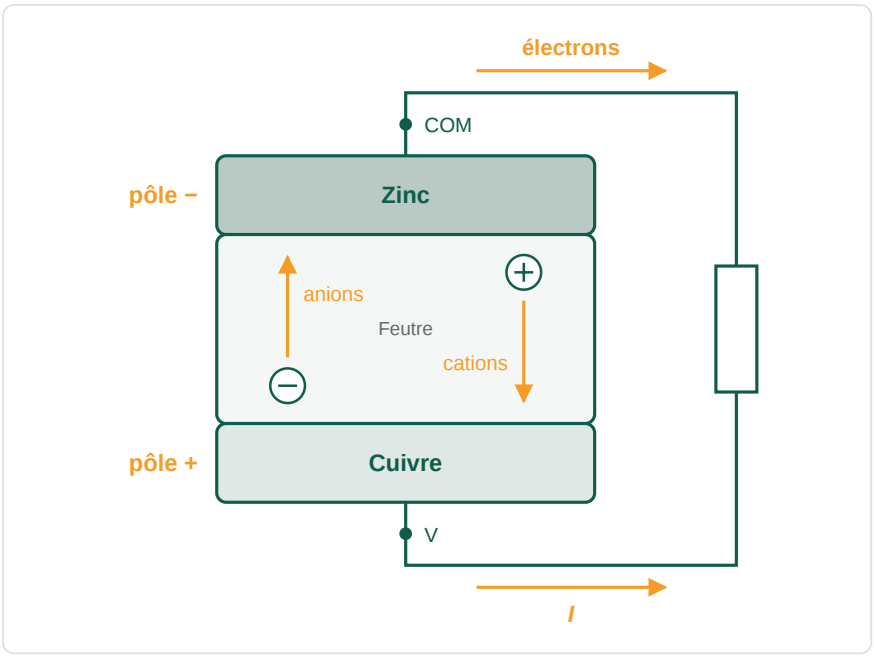
Q3 Compléter le schéma de l'annexe : pôles de la cellule, mouvement des électrons, mouvement des cations $\oplus$ et des anions $\ominus$ dans le feutre, sens conventionnel du courant d'intensité I.

- Le zinc cède des électrons (oxydation) : c'est le pôle $-$. Le cuivre, où ils sont consommés, est le pôle $+$.
- Dans les fils, les électrons vont du zinc vers le cuivre en traversant le conducteur ohmique.
- Le courant I circule en sens inverse des électrons : il sort par le cuivre et rentre par le zinc.
- Dans le feutre, les cations migrent vers le cuivre et les anions vers le zinc.

Zinc : pôle $-$; cuivre : pôle $+$; électrons du zinc vers le cuivre par le circuit ; I en sens inverse ; cations vers le cuivre, anions vers le zinc.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans le feutre. Les électrons ne se déplacent que dans les métaux ; dans la solution, les porteurs de charge sont les ions.

COMPRENDRE
Les ions assurent la neutralité électrique : près du zinc apparaissent des charges positives ($\mathrm{Zn^{2+}}$), ce qui attire les anions ; près du cuivre disparaissent des ions $\mathrm{H^+}$, ce qui attire les cations.



Q3 · Annexe complétée : pôles, électrons, courant I et ions dans le feutre

Q4 Justifier la cohérence du signe de la tension mesurée avec les réponses précédentes.

Données utiles borne « V » sur le cuivre, borne « COM » sur le zinc ; $U = 0{,}82$ V

Le voltmètre affiche la différence de potentiel entre sa borne « V » et sa borne « COM » : $U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}$.

Comme $U = +0{,}82 \text{ V} > 0$, on a $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}}$: le cuivre est au potentiel le plus élevé.

Le cuivre est bien le pôle $+$ et le zinc le pôle $-$, en accord avec Q2 et Q3.

Q5 Proposer une relation numérique entre la tension U et le nombre N de cellules.

Données utiles figure 4 : point de coordonnées $N = 16$; $U = 13{,}6$ V

Les points sont alignés sur une droite passant par l'origine : U est proportionnelle à N, soit $U = k \times N$.

Avec le point le plus éloigné de l'origine : $k = \dfrac{U}{N} = \dfrac{13{,}6}{16} = 0{,}85$ V par cellule.

$U = 0{,}85 \times N$ (avec U en volts)

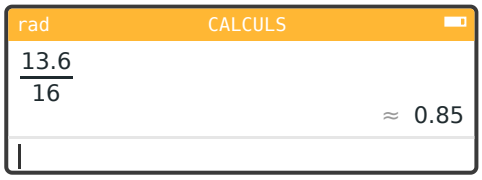
COMPRENDRE

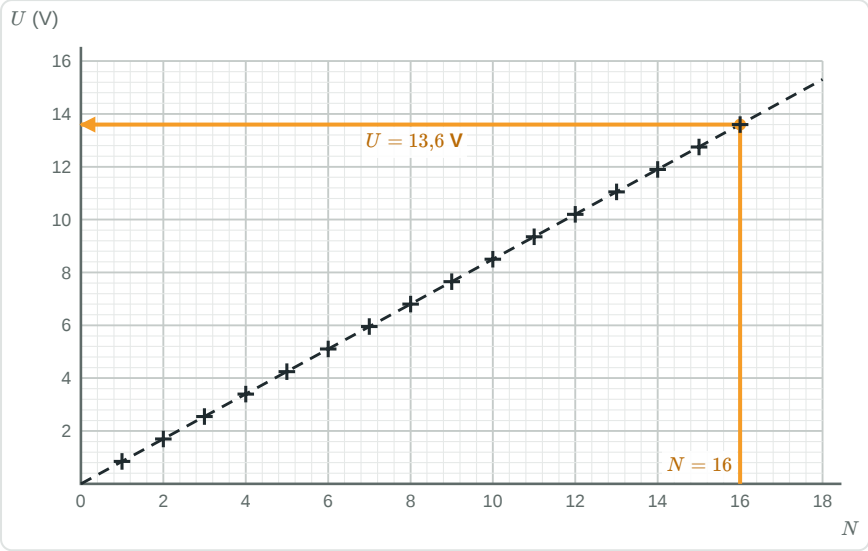
Une lecture graphique ne donne guère plus de deux chiffres significatifs : on garde $k = 0{,}85$ V. Cette valeur est cohérente avec la tension de $0{,}82$ V mesurée sur une seule cellule.

MÉTHODE

Pour un coefficient directeur, choisir sur la droite un point éloigné de l'origine : l'erreur relative de lecture est plus petite.

À LA CALCULATRICE





Q5 · Figure 4 du sujet, avec la droite modèle et le point utilisé

Q6 Déterminer l'ordre de grandeur du nombre de cellules élémentaires nécessaires pour obtenir une tension d'une centaine de volts.

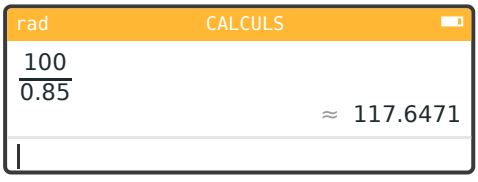
Données utiles $U = 0{,}85 \times N$ (Q5) ; $U \approx 100$ V

$N = \dfrac{U}{k} = \dfrac{100}{0{,}85} \approx 1{,}2 \times 10^2$, soit environ 120 cellules.

Ordre de grandeur : $N \sim 10^2$ cellules (une centaine).

COMPRENDRE
L'ordre de grandeur est la puissance de dix la plus proche du résultat : $1{,}2 \times 10^2$ donne 10^2. Chaque cellule fournissant un peu moins d'un volt, il en faut un peu plus de cent.

À LA CALCULATRICE



Q7 Montrer que l'ion Cu^{2+} est le réactif limitant de la transformation $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$.

Données utiles $V = 100$ mL ; $C = 0{,}100$ mol · L^{-1} ; $m \approx 100$ g ; $M(Zn) = 65{,}4$ g · mol^{-1}

Quantités de matière initiales :

$n(Cu^{2+}) = C \times V = 0{,}100 \times 100 \times 10^{-3} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol

$n(Zn) = \dfrac{m}{M(Zn)} = \dfrac{100}{65{,}4} = 1{,}53$ mol

Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 : on compare directement les quantités.

$\dfrac{n(Cu^{2+})}{1} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol $< \dfrac{n(Zn)}{1} = 1{,}53$ mol : Cu^{2+} est le réactif limitant.

PIÈGE
Oublier de convertir le volume en litres. La masse molaire du sulfate de cuivre est inutile ici : la concentration en ions Cu^{2+} est donnée directement.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.100 \times 100 \times 10^{-3}$ ≈ 0.01

$\frac{100}{65.4}$ ≈ 1.529052

Q8 La pile alimente un appareil nécessitant un courant d'intensité 20 mA. Déterminer la durée maximale de fonctionnement de la pile.

Données utiles $I = 20$ mA ; $n(\mathrm{Cu}^{2+}) = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol (Q7) ; charge d'une mole d'électrons $F = 9{,}65 \times 10^{4}$ C

La pile s'arrête quand le réactif limitant Cu^{2+} est entièrement consommé.

À la cathode : $\mathrm{Cu}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^{-} = \mathrm{Cu}(\mathrm{s})$. Chaque ion consommé correspond à deux électrons échangés : $n(\mathrm{e}^{-}) = 2\,n(\mathrm{Cu}^{2+})$.

Charge maximale débitée : $Q = n(\mathrm{e}^{-}) \times F = 2\,n(\mathrm{Cu}^{2+}) \times F$.

Par ailleurs, à intensité constante, $Q = I \times \Delta t$, donc :

$$\Delta t = \frac{2\,n(\mathrm{Cu}^{2+}) \times F}{I} = \frac{2 \times 1{,}00 \times 10^{-2} \times 9{,}65 \times 10^{4}}{20 \times 10^{-3}} = 9{,}7 \times 10^{4}\ \mathrm{s}$$

$\Delta t \approx 9{,}7 \times 10^{4}$ s, soit environ 27 h.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 (deux électrons par ion Cu^{2+}) divise la durée par deux. L'intensité doit être en ampères : $20\ \mathrm{mA} = 20 \times 10^{-3}$ A.

MÉTHODE
Durée de vie d'une pile : 1) réactif limitant ; 2) quantité d'électrons via la demi-équation ; 3) $Q = n(\mathrm{e}^{-}) \times F$; 4) $\Delta t = Q/I$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2 \times 1.00 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^{4}}{20 \times 10^{-3}}$ ≈ 96500

$\frac{96\,500}{3600}$ ≈ 26.80556