Corrigé complet — Bac 2022 Métropole Septembre Jour 2

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

Ex 1	**La physique de la plongée** Poussée d'Archimède · Deuxième loi de Newton · Équation d'état du gaz parfait · Premier principe de la thermodynamique · Résistance thermique · Équation différentielle du premier ordre	10 pts	1 h 45	12 questions	p. 2
Ex 2	**Synthèse d'un conservateur** Groupe caractéristique · Diagramme de prédominance · Oxydoréduction · Extraction liquide-liquide · Chromatographie sur couche mince · Rendement d'une synthèse	5 pts	53 min	9 questions	p. 8
Ex 3	**Nettoyage des plaques de cuisson** Couple acide-base et prédominance · Taux d'avancement final · Titrage pH-métrique · Titre massique · Temps de demi-réaction	5 pts	53 min	10 questions	p. 12
Ex 4	**Etude de colorants dans une boisson** Concentration en masse · Spectre d'absorbance et couleur · Dilution · Loi de Beer-Lambert · Dosage par étalonnage	5 pts	53 min	7 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.

La physique de la plongée

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

Q1 Identifier les deux forces modélisant les actions mécaniques exercées sur le système {plongeur + équipement} en équilibre.

Le système est soumis à :

- son poids $\vec{P}$, exercé par la Terre, vertical et dirigé vers le bas ;
- la poussée d'Archimède $\vec{P}_A$, exercée par l'eau, verticale et dirigée vers le haut.

Deux forces : le poids $\vec{P}$ et la poussée d'Archimède $\vec{P}_A$.

PIÈGE
Ne pas ajouter une « force de pression de l'eau » : la poussée d'Archimède est déjà la résultante des forces de pression exercées par l'eau sur le système.

Q2 À l'aide de la deuxième loi de Newton, représenter, sans souci d'échelle, les forces exercées sur le système sachant qu'il est en équilibre.

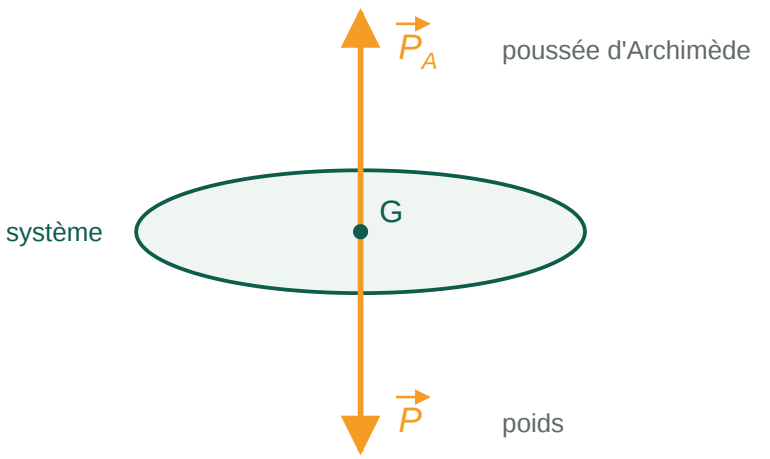
Dans le référentiel terrestre supposé galiléen, la deuxième loi de Newton s'écrit $\vec{P} + \vec{P}_A = m\,\vec{a}$.

Le système est en équilibre : il reste immobile, donc $\vec{a} = \vec{0}$ et $\vec{P} + \vec{P}_A = \vec{0}$.

Les deux forces ont la même direction (verticale), des sens opposés et la même norme : on trace à partir de G deux flèches de même longueur.

$\vec{P}_A = -\vec{P}$, soit $P_A = P$: deux vecteurs opposés de même longueur.

PIÈGE
« Sans souci d'échelle » ne dispense pas de tracer deux flèches de même longueur : c'est l'égalité des normes qui traduit l'équilibre.



Q2 · Forces exercées sur le système à l'équilibre

Q3 Lorsque le plongeur inspire, le volume de ses poumons augmente. Expliquer les conséquences sur le mouvement du plongeur initialement immobile, en justifiant la direction et le sens du vecteur accélération.

En inspirant, le plongeur augmente le volume V du système, alors que ρ et g ne changent pas : la norme $P_A = \rho V g$ augmente.

La masse du système, donc son poids, reste la même : désormais $P_A > P$.

La somme $\vec{P} + \vec{P}_A$ est alors verticale et dirigée vers le haut. D'après la deuxième loi de Newton, $\vec{a} = \dfrac{\vec{P} + \vec{P}_A}{m}$ a la même direction et le même sens que cette somme.

$\vec{a}$ est vertical, dirigé vers le haut : le plongeur, d'abord immobile, se met à monter.

COMPRENDRE
Le vecteur accélération a toujours la direction et le sens de la somme des forces. Comme la vitesse initiale est nulle, le mouvement démarre dans le sens de $\vec{a}$.

Q4 Montrer que la quantité de matière initiale d'air comprimé contenue dans les bouteilles vaut $n = 293$ mol.

Données utiles $P_b = 230$ bar ; 1 bar $= 1 \times 10^5$ Pa ; $V_b = 30$ L ; $T_{eau} = 283$ K ; $R = 8{,}31$ J · mol^{-1} · K^{-1}

L'air est modélisé par un gaz parfait : $P_b V_b = n R T_{eau}$, avec P_b en Pa et V_b en m³.

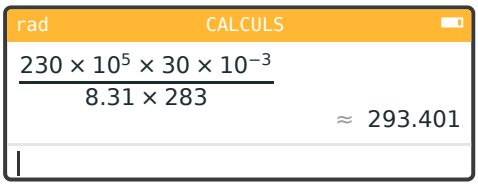
$P_b = 230 \times 10^5$ Pa et $V_b = 30 \times 10^{-3}$ m^3.

$$n = \frac{P_b V_b}{R T_{eau}} = \frac{230 \times 10^5 \times 30 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times 283}$$

$n = 293$ mol : c'est bien la valeur annoncée.

PIÈGE
Laisser la pression en bar ou le volume en litres : l'équation d'état exige des pascals, des mètres cubes et des kelvins (1 L $= 10^{-3}$ m^3).

À LA CALCULATRICE

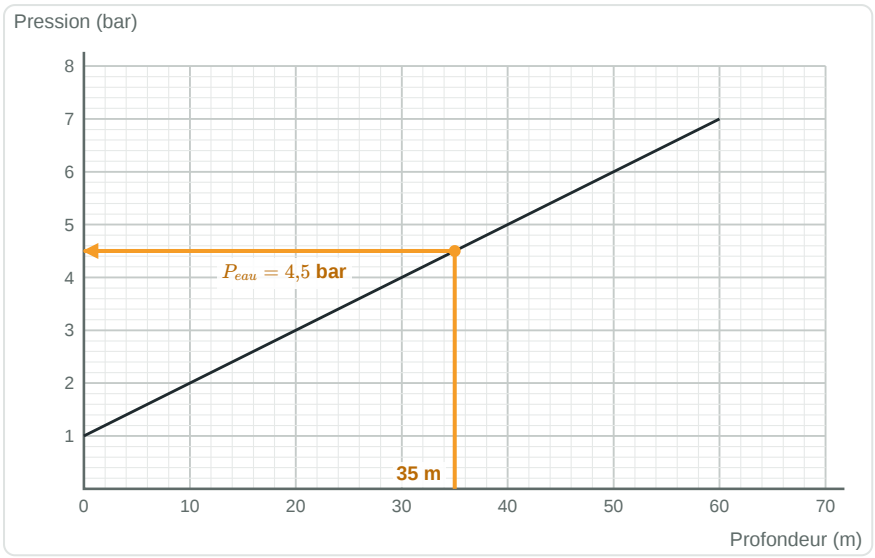


Q5 Déterminer graphiquement la valeur de la pression de l'eau à une profondeur de 35 m.

Sur la figure 1, on part de l'abscisse 35 m, on monte jusqu'à la droite puis on lit l'ordonnée du point atteint.

$P_{eau} = 4{,}5$ bar à 35 m de profondeur.

COMPRENDRE
La droite part de 1 bar en surface (pression atmosphérique) et gagne 1 bar tous les 10 m : $1 + 3{,}5 = 4{,}5$ bar, ce qui confirme la lecture.



Q5 · Figure 1 du sujet, avec la lecture à 35 m

Q6 Le plongeur respire 20,0 L d'air par minute, à la pression de l'eau, et réserve la moitié de son air à l'exploration. Estimer la durée pendant laquelle il pourra explorer à 35 m.

Données utiles $n = 293$ mol (Q4) ; $P_{eau} = 4{,}5$ bar (Q5) ; $T_{eau} = 283$ K ; $R = 8{,}31$ J · mol^{-1} · K^{-1} ; débit : $20{,}0$ L · min^{-1}

La quantité d'air disponible pour l'exploration est $\frac{n}{2}$. Après le détendeur, cet air est respiré à la pression P_{eau} et à la température T_{eau}. Il occupe alors le volume :

$$V = \frac{n\,R\,T_{eau}}{2\,P_{eau}} = \frac{293 \times 8{,}31 \times 283}{2 \times 4{,}5 \times 10^5} = 0{,}77\ \text{m}^3 = 7{,}7 \times 10^2\ \text{L}$$

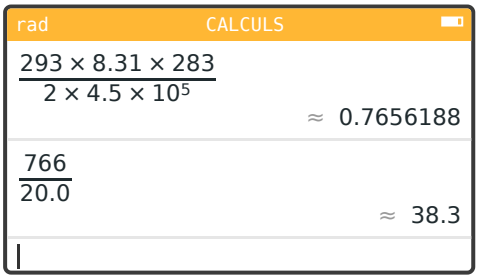
Durée d'exploration : $\Delta t = \frac{V}{20{,}0} = \frac{7{,}7 \times 10^2}{20{,}0}$

$\Delta t \approx 38$ min d'exploration à 35 m.

PIÈGE
Diviser les 30 L des bouteilles par 20 L par minute. Les 20,0 L sont mesurés à 4,5 bar : il faut d'abord calculer le volume qu'occupe l'air une fois détendu.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme P_{eau} et V_b. À température constante, $P\,V$ se conserve : $V = \frac{P_b\,V_b}{2\,P_{eau}}$ donne le même résultat sans passer par n.

À LA CALCULATRICE



Q7 Indiquer quels phénomènes correspondent aux transferts thermiques associés respectivement aux termes ① et ② de l'expression de Q.

Terme ① : $P_m\,\Delta t$ est l'énergie thermique apportée au corps par son métabolisme pendant Δt. Ce terme est positif.

Terme ② : $\frac{T_{eau} - T(t)}{R_{eq}}\,\Delta t$ est le transfert thermique entre le corps et l'eau, à travers la peau et la combinaison. Comme $T_{eau} < T(t)$, il est négatif : le plongeur cède de l'énergie à l'eau.

① : apport du métabolisme ; ② : pertes thermiques vers l'eau à travers la peau et la combinaison.

COMPRENDRE
Le flux thermique $\frac{T_{eau} - T}{R_{eq}}$ va spontanément du corps chaud vers le corps froid. Le signe de Q est compté du point de vue du plongeur : reçu positif, cédé négatif.

Q8 Pendant la durée Δt, la température du plongeur varie de ΔT. Exprimer la variation d'énergie interne ΔU du plongeur en fonction de m_p, c_h et ΔT.

Le plongeur est assimilé à un système incompressible de température homogène.

$$\Delta U = m_p\, c_h\, \Delta T$$

Q9 À l'aide du premier principe de la thermodynamique, établir l'équation différentielle $\tau \dfrac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} + T(t) = T_f$ avec $\tau = m_p\, c_h\, R_{eq}$ et $T_f = P_m\, R_{eq} + T_{eau}$.

Premier principe appliqué au plongeur, au repos macroscopique, entre t et $t + \Delta t$: $\Delta U = W + Q$. Il n'y a pas de travail échangé, donc $\Delta U = Q$:

$$m_p\, c_h\, \Delta T = P_m\, \Delta t + \frac{T_{eau} - T(t)}{R_{eq}}\, \Delta t$$

On divise par Δt, puis on multiplie par R_{eq} :

$$m_p\, c_h\, R_{eq}\, \frac{\Delta T}{\Delta t} = P_m\, R_{eq} + T_{eau} - T(t)$$

Quand Δt tend vers 0, $\dfrac{\Delta T}{\Delta t}$ tend vers $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$:

$$m_p\, c_h\, R_{eq}\, \frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} + T(t) = P_m\, R_{eq} + T_{eau}$$

$$\tau \frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} + T(t) = T_f \text{ avec } \tau = m_p\, c_h\, R_{eq} \text{ et } T_f = P_m\, R_{eq} + T_{eau}$$

MÉTHODE
Bilan thermique : 1) premier principe sur Δt ; 2) remplacer ΔU et Q ; 3) diviser par Δt et passer à la limite ; 4) isoler $T(t)$ pour identifier τ et T_f.

Q10 Préciser la signification physique du terme T_f.

Lorsque la température ne varie plus, $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = 0$ et l'équation différentielle donne $T = T_f$.

T_f est la température finale du plongeur, celle vers laquelle $T(t)$ tend au bout d'une durée très longue.

COMPRENDRE
À $T = T_f$, la puissance du métabolisme compense exactement la puissance perdue vers l'eau : $P_m = \dfrac{T_f - T_{eau}}{R_{eq}}$.

Q11 Attribuer, en justifiant, les deux courbes de la figure 2 au plongeur avec et sans combinaison. Vérifier la cohérence de ce choix avec les expressions de T_f et de τ.

Données utiles $m_p = 80$ kg ; $c_h = 3{,}5 \times 10^3$ J · kg^{-1} · K^{-1} ; $P_m = 200$ W ; $R_{eq} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ K · W^{-1} (avec combinaison) ; $T_{eau} = 283$ K ; température initiale : 310 K

La combinaison isole le plongeur : avec elle, il se refroidit moins vite et moins. La courbe 2, qui décroît plus lentement et reste au-dessus de l'autre, est celle du plongeur avec combinaison.

Cohérence : sans combinaison, R_{eq} est plus petite, donc $T_f = P_m\,R_{eq} + T_{eau}$ et $\tau = m_p\,c_h\,R_{eq}$ sont plus petits. C'est bien le cas de la courbe 1.

Vérification numérique avec combinaison :

$T_f = 200 \times 5{,}0 \times 10^{-2} + 283 = 293$ K : la courbe 2 tend vers 293 K environ, la courbe 1 vers 289 K.

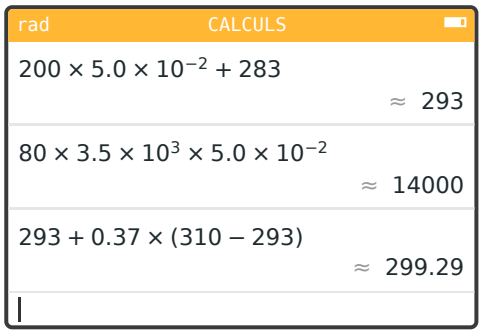
$\tau = 80 \times 3{,}5 \times 10^3 \times 5{,}0 \times 10^{-2} = 1{,}4 \times 10^4$ s. À $t = \tau$, il reste 37 % de l'écart initial : $T(\tau) = 293 + 0{,}37 \times (310 - 293) \approx 299$ K, valeur lue sur la courbe 2 vers $14\,000$ s.

Courbe 2 : avec combinaison ($T_f = 293$ K, $\tau = 1{,}4 \times 10^4$ s) ; courbe 1 : sans combinaison.

MÉTHODE

Pour une évolution exponentielle, τ se lit là où il reste 37 % de l'écart entre la valeur initiale et la valeur finale, ou à l'intersection de la tangente à l'origine avec l'asymptote.

À LA CALCULATRICE



Q12 Le plongeur prévoit une sortie de 60 minutes. Déterminer la durée au bout de laquelle, muni de sa combinaison, il risquerait l'hypothermie dans le cadre de ce modèle. Commenter le résultat.

Données utiles hypothermie légère en dessous de 35 °C ; $T(\text{K}) = \theta(^\circ\text{C}) + 273$; courbe 2 (Q11)

Seuil d'hypothermie : $T = 35 + 273 = 308$ K.

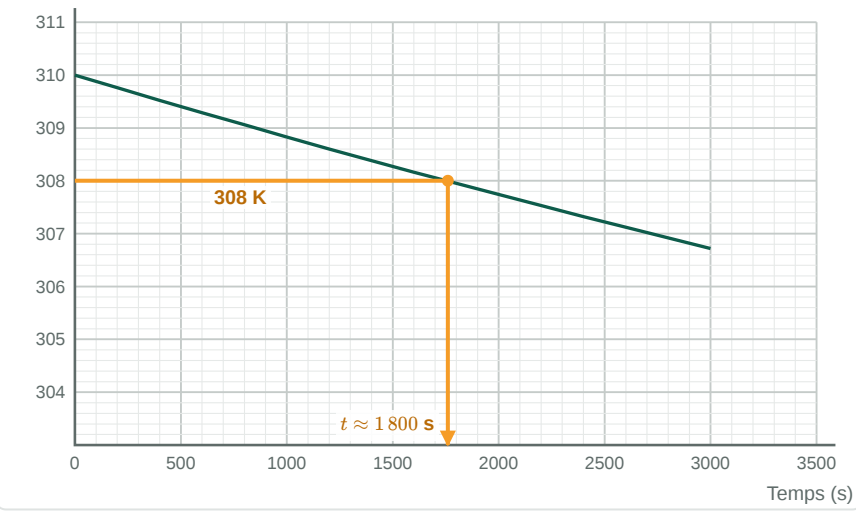
Sur l'agrandissement de la figure 2, la courbe 2 passe par 308 K à $t \approx 1{,}8 \times 10^3$ s, soit $\dfrac{1{,}8 \times 10^3}{60} = 30$ min.

La sortie prévue dure 60 min, soit 3 600 s : le seuil est franchi à la moitié de la sortie.

Risque d'hypothermie au bout d'environ $1{,}8 \times 10^3$ s, soit 30 min : la sortie de 60 min est trop longue avec cette combinaison.

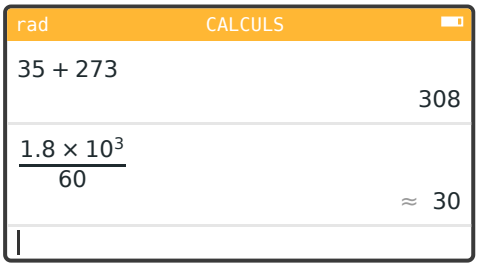
COMPRENDRE

Les 38 min d'exploration de Q6 dépassent déjà cette durée. Il faudrait une combinaison plus isolante (R_{eq} plus grande) ou une sortie plus courte. Le modèle reste simplifié : température homogène, métabolisme constant.



Q12 · Agrandissement de la figure 2 (courbe 2), avec la lecture du seuil de 308 K

À LA CALCULATRICE



Synthèse d'un conservateur

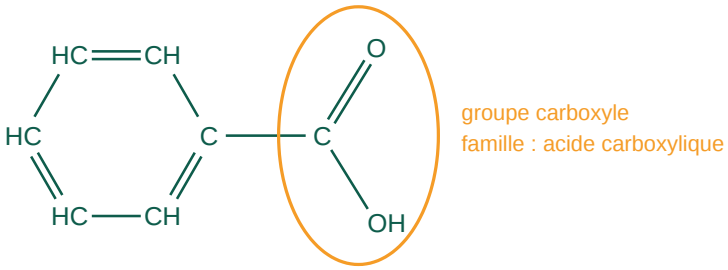
Bac 2022 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Représenter la formule semi-développée de l'acide benzoïque, entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle correspondante.

Formule semi-développée : voir le schéma. Le groupe entouré, $-\mathrm{COOH}$, est le groupe carboxyle.

L'acide benzoïque appartient à la famille des **acides carboxyliques**.

PIÈGE
Recopier la formule topologique de la figure 1 : il faut écrire les atomes C et H du cycle.



Q1 · Formule semi-développée de l'acide benzoïque

Q2 Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance, l'obtention de l'ion benzoate lors de la transformation modélisée par la réaction n°1.

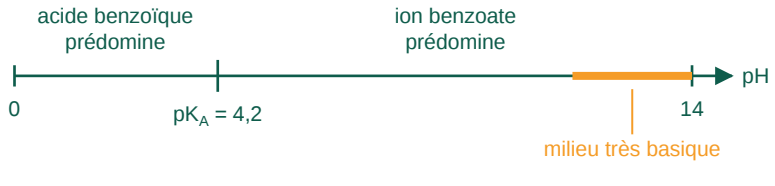
Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_7H_6O_2/C_7H_5O_2^-}) = 4{,}2$

Diagramme de prédominance : voir le schéma. La forme acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme basique si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$.

La réaction n°1 se déroule en milieu très basique : le pH est proche de 14, très supérieur à $4{,}2$.

$\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$: la forme basique du couple, l'**ion benzoate**, prédomine ; c'est elle qui est obtenue.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide, qui porte le proton, est toujours du côté des pH faibles.



Q2 · Diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate

Q3 Écrire la demi-équation électronique entre le benzaldéhyde et l'alcool benzylique, puis identifier l'oxydant et le réducteur du couple.

$$C_7H_6O\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = C_7H_8O\,(aq)$$

Le benzaldéhyde capte des électrons : c'est l'oxydant. L'alcool benzylique peut les céder : c'est le réducteur.

Couple C_7H_6O/C_7H_8O : oxydant = **benzaldéhyde**, réducteur = **alcool benzylique**.

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : les atomes C (déjà fait), les O avec H_2O (inutile ici), les H avec H^+, puis les charges avec des électrons.

Q4 Pour chaque étape du protocole numérotée de ① à ⑥, indiquer sans justifier s'il s'agit d'une transformation chimique, d'une analyse, d'une purification ou d'une séparation.

- Étape ① (a, b) : transformation chimique de réactifs.
- Étape ② (c, d, e) : séparation.
- Étape ③ (f) : transformation chimique de réactifs.
- Étape ④ (g) : séparation.
- Étape ⑤ (h, i, j) : purification.
- Étape ⑥ (k) : analyse du produit synthétisé.

① transformation ; ② séparation ; ③ transformation ; ④ séparation ; ⑤ purification ; ⑥ analyse.

COMPRENDRE
L'étape ③ est bien une transformation : l'acide chlorhydrique apporte les ions H^+ de la réaction n°2. L'étape ⑤ est une recristallisation, technique de purification d'un solide.

Q5 Proposer, en justifiant, un dispositif expérimental permettant d'optimiser la vitesse de formation du produit de synthèse.

La température est un facteur cinétique : chauffer le mélange réactionnel rend la transformation plus rapide (ici elle dure 48 h à température ambiante).

On utilise un montage de chauffage à reflux : ballon, chauffe-ballon et réfrigérant à eau vertical. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, ce qui évite toute perte de matière.

Un **chauffage à reflux** : la transformation est accélérée sans perte de réactifs ni de produits.

PIÈGE
Répondre seulement « on chauffe » : la question demande un dispositif et une justification. Il faut nommer le montage et donner le rôle du réfrigérant.

Q6 Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu en justifiant la position des deux phases. Indiquer, en justifiant, dans quelle phase se trouvent l'ion benzoate et l'alcool benzylique.

Données utiles densités : éther diéthylique $0{,}71$; eau $1{,}0$; solubilités du tableau

L'eau et l'éther diéthylique ne sont pas miscibles : il y a deux phases. L'éther est moins dense que l'eau ($0{,}71 < 1{,}0$), donc la phase organique est au-dessus de la phase aqueuse.

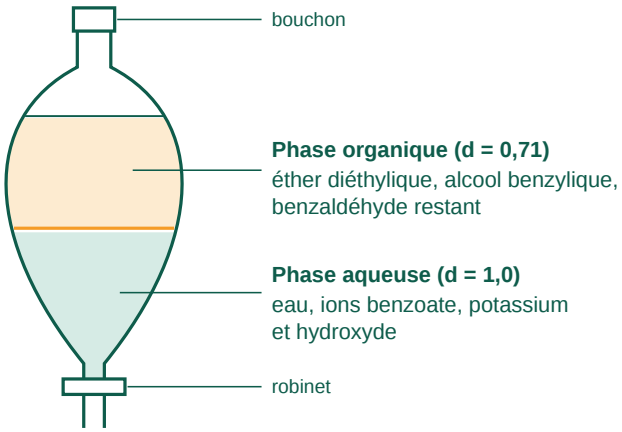
L'ion benzoate est très soluble dans l'eau et très peu dans l'éther : il se trouve dans la phase aqueuse.

L'alcool benzylique est très soluble dans l'éther et peu dans l'eau : il se trouve dans la phase organique.

Phase organique **au-dessus** (alcool benzylique) ; phase aqueuse **en dessous** (ion benzoate).

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position dépend uniquement des densités, à comparer à chaque fois.

COMPRENDRE
Cette extraction sépare les deux produits de la réaction n°1. On garde la phase aqueuse car elle contient l'ion benzoate, qui donnera l'acide benzoïque.



Q6 · Ampoule à décanter après agitation et décantation

Q7 À l'étape f du protocole, justifier à l'aide des données l'apparition d'un solide.

Données utiles $pK_A = 4{,}2$; pH final $= 2$; solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : très faible ; température de fusion : $122{,}3\ ^\circ\text{C}$

À $\text{pH} = 2$, on a $\text{pH} < pK_A$: l'acide benzoïque prédomine. Les ions benzoate ont été transformés par les ions H^+ de l'acide chlorhydrique (réaction n°2).

L'acide benzoïque est très peu soluble dans l'eau, et encore moins à froid (bain d'eau glacée). Sa température de fusion, $122{,}3\ ^\circ\text{C}$, indique qu'il est solide à cette température.

L'acide benzoïque formé, très peu soluble dans l'eau, **précipite** : c'est le solide blanc.

COMPRENDRE
L'ion benzoate, chargé, est très soluble dans l'eau ; l'acide benzoïque, molécule neutre, l'est très peu. Changer le pH suffit à faire passer l'espèce de l'état dissous à l'état solide.

Q8 Interpréter le résultat de la chromatographie sur couche mince.

Le dépôt C (produit synthétisé) donne une seule tache : aucune autre espèce n'est détectée sous UV.

Cette tache est à la même hauteur que celle du dépôt B : le produit est de l'acide benzoïque.

Il n'y a pas de tache à la hauteur de celle du dépôt A : le produit ne contient pas de benzaldéhyde.

Le produit synthétisé est de l'**acide benzoïque**, pur d'après la CCM.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : horizontalement, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce ; verticalement, le nombre de taches d'un dépôt indique le nombre d'espèces détectées.

Q9 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse de l'acide benzoïque. Commenter.

Données utiles $m(\mathrm{KOH}) = 10$ g ; $V = 5{,}0$ mL de benzaldéhyde ; $d = 1{,}05$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M(\mathrm{KOH}) = 56$, $M(\mathrm{C_7H_6O}) = 106$, $M(\mathrm{C_7H_6O_2}) = 122\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m = 1{,}1$ g

Quantités initiales :

$$n_0(\mathrm{HO^-}) = \frac{m(\mathrm{KOH})}{M(\mathrm{KOH})} = \frac{10}{56} = 0{,}18\ \text{mol}$$

$$n_0(\mathrm{C_7H_6O}) = \frac{d\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M(\mathrm{C_7H_6O})} = \frac{1{,}05 \times 1{,}0 \times 5{,}0}{106} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Réactif limitant : $\dfrac{n_0(\mathrm{C_7H_6O})}{2} = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} < \dfrac{n_0(\mathrm{HO^-})}{1}$: c'est le benzaldéhyde.

Deux moles de benzaldéhyde donnent une mole d'ion benzoate (réaction n°1), donc une mole d'acide benzoïque (réaction n°2). Si les transformations sont totales :

$$m_{\text{max}} = \frac{n_0(\mathrm{C_7H_6O})}{2} \times M(\mathrm{C_7H_6O_2}) = \frac{1{,}05 \times 1{,}0 \times 5{,}0}{2 \times 106} \times 122 = 3{,}0\ \text{g}$$

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{max}}} = \frac{1{,}1}{3{,}0} = 0{,}36$$

Le rendement est faible. Causes possibles : transformation incomplète au bout de 48 h, acide benzoïque resté dissous lors des filtrations et de la recristallisation, pertes lors des transvasements.

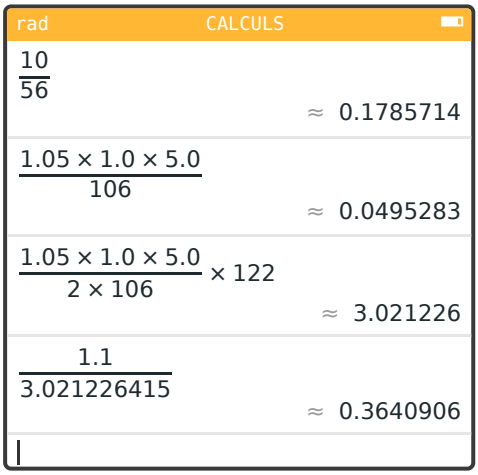
$\eta \approx 0{,}36$, soit **36 %** : rendement faible, à cause des pertes aux différentes étapes.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 du benzaldéhyde : on trouverait $m_{\text{max}} = 6{,}0$ g et un rendement deux fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $m = 1{,}1$ g et $V = 5{,}0$ mL. On garde la valeur non arrondie de m_{max} dans la calculatrice : avec 3,0 g arrondi, on obtiendrait 37 %.

MÉTHODE
Rendement : 1) quantités initiales ; 2) réactif limitant, en divisant par les coefficients ; 3) masse maximale de produit ; 4) rapport de la masse obtenue à la masse maximale.

À LA CALCULATRICE



Nettoyage des plaques de cuisson

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

Q1 Représenter le schéma de Lewis de la base conjuguée de l'acide éthanoïque.

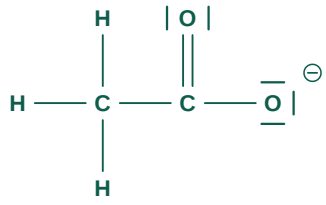
La base conjuguée de CH_3COOH est obtenue en lui retirant un ion H^+ : c'est l'ion éthanoate CH_3COO^-.

Chaque C forme quatre liaisons. L'oxygène doublement lié à C porte deux doublets non liants ; l'autre oxygène, lié une seule fois, en porte trois et la charge négative.

Ion éthanoate CH_3COO^- : schéma de Lewis ci-dessous.

PIÈGE
Oublier la charge, ou la placer sur le mauvais oxygène : elle va sur celui qui a perdu son H, entouré de trois doublets non liants.

MÉTHODE
Compter les électrons de valence : $2\times4+3\times1+2\times6+1=24$, soit 12 doublets. Le schéma en montre 7 liants et 5 non liants : le compte est bon.



Q1 · Schéma de Lewis de l'ion éthanoate

Q2 Indiquer, en justifiant, l'espèce majoritaire du couple de l'acide éthanoïque présente dans un vinaigre ménager 14°.

Données utiles $\text{pH}=2{,}2$ (figure 1) ; $\text{p}K_A=4{,}76$

Le pH du vinaigre est inférieur au $\text{p}K_A$ du couple : $2{,}2<4{,}76$. On se trouve dans le domaine de prédominance de la forme acide.

L'espèce majoritaire est l'acide éthanoïque CH_3COOH.

MÉTHODE
Diagramme de prédominance sur un axe de pH : l'acide à gauche du $\text{p}K_A$, la base à droite. On y place le pH de la solution et on lit l'espèce.

Q3 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'eau.

L'acide éthanoïque cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+ / H_2O).

$$CH_3COOH\,(aq)+H_2O\,(l)\rightleftharpoons CH_3COO^-\,(aq)+H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire une flèche simple. La partie veut montrer que l'acide est faible : la transformation n'est pas totale, d'où la double flèche.

Q4 En utilisant la valeur du pH de la solution, montrer que le taux d'avancement final τ de cette réaction est de l'ordre de 6 %. Commenter ce résultat quant à la force de l'acide éthanoïque dans l'eau.

Données utiles $c=5{,}0\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=3{,}5$

Pour un volume V de solution, d'après l'équation de Q3 :

- avancement final : $x_f=n(H_3O^+)_f=[H_3O^+]_f\times V=10^{-\text{pH}}\times V$ (avec $[H_3O^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ;
- avancement maximal, si tout l'acide réagissait : $x_{max}=c\times V$.

$$\tau=\frac{x_f}{x_{max}}=\frac{10^{-\text{pH}}}{c}=\frac{10^{-3{,}5}}{5{,}0\times10^{-3}}=6{,}3\times10^{-2}$$

Comme τ est très inférieur à 1, la transformation est très limitée : l'acide éthanoïque est un acide faible dans l'eau.

$\tau=6{,}3\ \%$, bien de l'ordre de 6 % ; $\tau\ll100\ \%$: acide faible.

PIÈGE
S'arrêter à la valeur de τ. La question demande aussi un commentaire : il faut comparer à 100 % et conclure sur la force de l'acide.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la concentration c. Un acide fort aurait donné $\tau=1$, soit un pH égal à $-\log c=2{,}3$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{10^{-3.5}}{5.0 \times 10^{-3}} \approx 0.06324555$$

Q5 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium.

L'espèce titrée est l'acide CH_3COOH ; l'espèce titrante est l'ion hydroxyde HO^-, l'ion Na^+ étant spectateur.

$$CH_3COOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage est totale et rapide : flèche simple ici, contrairement à Q3.

Q6 Déterminer, en réalisant une construction sur l'annexe 1, le volume V_E de solution titrante d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence du titrage.

On relie les points par une courbe régulière, puis on applique la méthode des tangentes parallèles :

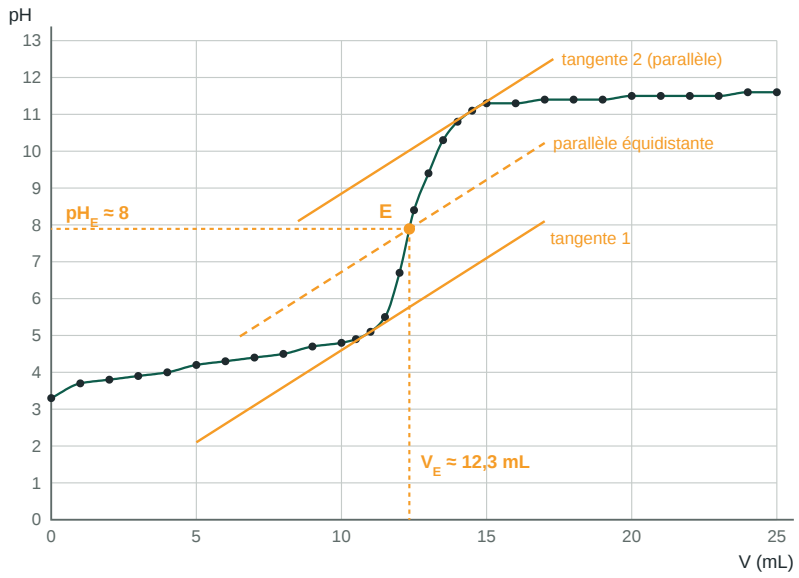
- on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut de pH ;
- on trace la droite parallèle à ces tangentes et située à égale distance des deux ;
- cette droite coupe la courbe au point d'équivalence E.

On lit l'abscisse de E (et son ordonnée $pH_E \approx 8$).

$$V_E \approx 12{,}3\ mL$$

PIÈGE
Lire V_E « à l'œil » au milieu du saut, sans tracé : la construction est demandée et doit apparaître sur l'annexe rendue.

COMPRENDRE
La lecture se fait à 0,1 ou 0,2 mL près : une valeur comprise entre 12,1 et 12,5 mL, accompagnée d'une construction soignée, convient.



Q6 · Annexe 1 complétée : méthode des tangentes parallèles

Q7 Expliquer quel aurait été l'indicateur coloré le plus adapté, parmi ceux de la figure 2, pour réaliser ce titrage par colorimétrie.

Données utiles $\mathrm{pH}_E \approx 8$ (Q6) ; zones de virage de la figure 2

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Ici $\mathrm{pH}_E \approx 8$, valeur comprise entre 7,8 et 8,8.

Le rouge de crésol (zone de virage 7,8 – 8,8) : la solution passe du jaune au rouge à l'équivalence.

PIÈGE
Choisir l'indicateur dont la zone contient le pH initial ou le pH 7. À l'équivalence d'un titrage acide faible – base forte, la solution est basique.

Q8 Exploiter le titrage pour déterminer la concentration en quantité de matière de la solution diluée 100 fois, puis calculer le titre massique du vinaigre ménager étudié. Commenter le résultat.

Données utiles $V_A = 10{,}0\ \mathrm{mL}$; $c_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 12{,}3\ \mathrm{mL}$ (Q6) ; $\rho = 1{,}0\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$; masses molaires atomiques

Solution diluée. À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versée est égale à la quantité d'acide initialement présente (équation de Q5) : $n(\mathrm{CH_3COOH})_{\text{titré}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$, soit $c_A \times V_A = c_B \times V_E$.

$$c_A = \frac{c_B \times V_E}{V_A} = \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}3}{10{,}0} = 2{,}46 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Vinaigre. Il est 100 fois plus concentré : $C = 100 \times c_A = 2{,}46\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Titre massique. $M(\mathrm{CH_3COOH}) = 2 \times 12{,}0 + 4 \times 1{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 60{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Un volume V de vinaigre a une masse $\rho \times V$ et contient une masse $C \times V \times M$ d'acide, avec $\rho = 1{,}0 \times 10^3\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$:

$$w = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{vinaigre}}} = \frac{C \times M}{\rho} = \frac{2{,}46 \times 60{,}0}{1{,}0 \times 10^3} = 0{,}15$$

Commentaire. Le degré trouvé, environ 15°, est proche des 14° de l'étiquette : l'écart relatif est $\dfrac{15 - 14}{14} \approx 7\ \%$. Il s'explique par l'imprécision de la lecture de V_E, de la dilution et de la masse volumique.

$c_A = 2{,}46 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $w \approx 15\ \%$, soit un degré de 15° pour 14° annoncés.

PIÈGE
Oublier le facteur 100 de la dilution, ou diviser par $\rho = 1{,}0$ sans la convertir en $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$: le titre est alors 100 ou 1000 fois trop petit ou trop grand.

COMPRENDRE
Le titre est donné avec deux chiffres significatifs, comme ρ. Les volumes V_E et V_A peuvent rester en mL dans le rapport V_E/V_A.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$\dfrac{2.00 \times 10^{-2} \times 12.3}{10.0} \approx 0.0246$
$\dfrac{2.46 \times 60.0}{1.0 \times 10^3} \approx 0.1476$
$\dfrac{15 - 14}{14} \approx 0.07142857$

Q9 Calculer la quantité de matière de dioxyde de carbone formé à 30 s, puis placer le point correspondant sur l'annexe 2.

Données utiles à $t = 30\ \mathrm{s}$, $V(\mathrm{CO_2}) = 138\ \mathrm{mL}$ (figure 4) ; $V_m = 24{,}2\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{V(\mathrm{CO_2})}{V_m} = \frac{0{,}138}{24{,}2} = 5{,}70 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

On place sur l'annexe 2 le point M d'abscisse 30 s et d'ordonnée 5,70 mmol (voir la figure de Q10).

$n(\mathrm{CO_2}) = 5{,}70 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol} = 5{,}70\ \mathrm{mmol}$

PIÈGE
Laisser le volume en mL : V_m est en $\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$, il faut écrire 0,138 L. L'axe de l'annexe est gradué en mmol.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$\dfrac{0.138}{24.2} \approx 0.005702479$

Q10 Déterminer, en réalisant une construction sur l'annexe 2, le temps de demi-réaction. Commenter ce résultat au regard de l'utilisation qui est faite ici de cette transformation chimique.

Données utiles volume final $V(CO_2)_f = 160\ \text{mL}$ (figure 4) ; $V_m = 24{,}2\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement x soit égal à la moitié de l'avancement final. Ici, une mole de CO_2 se forme par mole d'avancement : $x = n(CO_2)$.

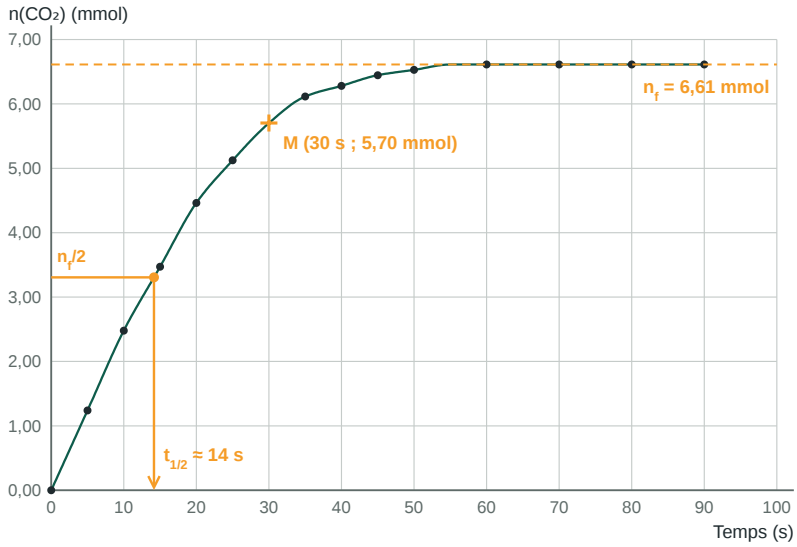
Le palier de la courbe donne $n(CO_2)_f = \dfrac{0{,}160}{24{,}2} = 6{,}61\ \text{mmol}$, donc $\dfrac{n(CO_2)_f}{2} = 3{,}31\ \text{mmol}$.

On trace l'horizontale d'ordonnée 3,31 mmol jusqu'à la courbe, puis on descend verticalement : on lit $t_{1/2} \approx 14\ \text{s}$.

Ce temps est très court : la moitié du gaz est libérée en 14 s et le dégagement est terminé au bout d'une minute environ. Les bulles se forment donc bien en un temps bref, inférieur à quelques minutes, ce qui rend l'action mécanique de nettoyage efficace.

$t_{1/2} \approx 14\ \text{s}$: formation rapide des bulles, adaptée au nettoyage.

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale (30 s) : $t_{1/2}$ se lit à la moitié de l'ordonnée finale, pas au milieu de l'axe des temps.



Q10 · Annexe 2 complétée : point à 30 s (Q9) et lecture du temps de demi-réaction (Q10)

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{0.160}{24.2} \approx 0.00661157$

$\dfrac{6.61}{2} \approx 3.305$

Etude de colorants dans une boisson

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

Q1 Déterminer le nombre de morceaux de sucre équivalent à la quantité de sucre apportée par un verre de cocktail. Commenter.

Données utiles $C_m = 367\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 3{,}0\ \text{cL}$; un morceau de sucre : $5{,}0\ \text{g}$

Masse de sucre dans un verre : $m = C_m \times V$ avec $V = 3{,}0\ \text{cL} = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{L}$.

$m = 367 \times 3{,}0 \times 10^{-2} = 11\ \text{g}$

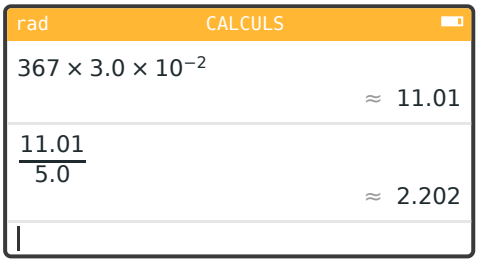
Nombre de morceaux : $N = \dfrac{11}{5{,}0} = 2{,}2$

Un verre de $3{,}0$ cL apporte 11 g de sucre, soit environ $2{,}2$ morceaux : la boisson est très sucrée pour un si petit volume.

PIÈGE
Laisser le volume en centilitres : $1\ \text{cL} = 10^{-2}\ \text{L}$. « Commenter » rapporte des points : il faut une phrase de conclusion.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V et la masse d'un morceau, qui sont les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



Q2 Donner, en justifiant, la couleur en solution aqueuse de chacun des colorants E102, E131 et E133.

Données utiles spectres d'absorbance n°2 ; cercle chromatique

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

- E102 : maximum d'absorbance vers 420 nm, dans le violet ; couleur opposée : jaune.
- E131 : maximum vers 630 nm, à la limite de l'orange et du rouge ; couleur opposée : entre le bleu et le vert.
- E133 : maximum vers 595 nm, dans l'orange ; couleur opposée : bleu.

E102 est jaune, E131 est bleu-vert, E133 est bleu.

PIÈGE
Donner pour couleur de la solution la couleur absorbée : E102 absorbe le violet, il n'est pas violet.

MÉTHODE
1) Lire la longueur d'onde du maximum d'absorbance. 2) Repérer la couleur absorbée sur le cercle chromatique. 3) Prendre la couleur diamétralement opposée.

Q3 Déterminer, en justifiant, les deux colorants majoritairement présents dans la boisson étudiée.

Données utiles spectres d'absorbance n°1 et n°2

Le spectre n°1 de la boisson présente deux maximums d'absorbance : l'un vers 420 nm, l'autre vers 630 nm.

D'après les spectres n°2, le premier est celui du colorant E102 et le second celui du colorant E131. Le maximum de E133, vers 595 nm, n'apparaît pas dans le spectre de la boisson.

La boisson contient majoritairement les colorants E102 et E131. C'est cohérent : un mélange de jaune et de bleu-vert paraît vert.

COMPRENDRE
Le spectre d'un mélange est la somme des spectres de ses constituants : chaque colorant y laisse son maximum, à la même longueur d'onde que lorsqu'il est seul.

Q4 À l'aide des spectres n°1 et n°2, expliquer le choix de $\lambda = 450$ nm plutôt que $\lambda' = 420$ nm pour doser le colorant E102 dans la boisson.

À $\lambda' = 420$ nm, E102 est à son maximum d'absorbance, mais le colorant E131, lui aussi présent dans la boisson, absorbe encore un peu : l'absorbance mesurée serait la somme des deux contributions.

À $\lambda = 450$ nm, l'absorbance de E131 est nulle alors que celle de E102 reste élevée.

À 450 nm, l'absorbance de la boisson n'est due qu'au colorant E102 : on peut le doser seul.

COMPRENDRE
On se place d'habitude au maximum d'absorbance pour gagner en précision. Dans un mélange, la priorité change : il faut une longueur d'onde où seule l'espèce dosée absorbe.

Q5 Proposer un ensemble de verrerie permettant de préparer la solution S, boisson diluée d'un facteur 4, à partir de la solution commerciale.

Facteur de dilution : $F = \dfrac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = 4$. Avec une fiole de $100{,}0$ mL :

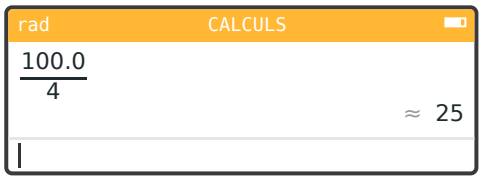
$V_{\text{mère}} = \dfrac{100{,}0}{4} = 25{,}0$ mL.

On verse un peu de boisson dans un bécher, on en prélève $25{,}0$ mL à la pipette jaugée munie d'une poire à pipeter, on les introduit dans la fiole jaugée, puis on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise.

Pipette jaugée de $25{,}0$ mL, fiole jaugée de $100{,}0$ mL, bécher et poire à pipeter.

PIÈGE
Proposer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : une dilution précise exige de la verrerie jaugée.

À LA CALCULATRICE



Q6 En explicitant la démarche suivie, montrer que, pour la longueur d'onde de 450 nm, la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour le colorant E102.

Données utiles figure 1 ; $C_1 = 8{,}0 \times 10^{-5}$, $C_2 = 5{,}5 \times 10^{-5}$, $C_3 = 4{,}0 \times 10^{-5}$, $C_4 = 2{,}5 \times 10^{-5}$, $C_5 = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}

La loi de Beer-Lambert est vérifiée si l'absorbance est proportionnelle à la concentration : $A = k \times C$.

Sur la figure 1, on lit l'absorbance de chaque solution à 450 nm : $A_1 = 0{,}65$; $A_2 = 0{,}45$; $A_3 = 0{,}33$; $A_4 = 0{,}22$; $A_5 = 0{,}11$.

On place les points $(C_i\ ;\ A_i)$ dans un graphique : aux incertitudes de lecture près, ils sont alignés sur une droite passant par l'origine.

Coefficient directeur, avec le point de la droite $(8{,}0 \times 10^{-5}\ ;\ 0{,}66)$:

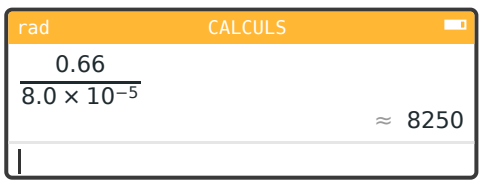
$k = \dfrac{0{,}66}{8{,}0 \times 10^{-5}} = 8{,}2 \times 10^{3}$ L · mol^{-1}

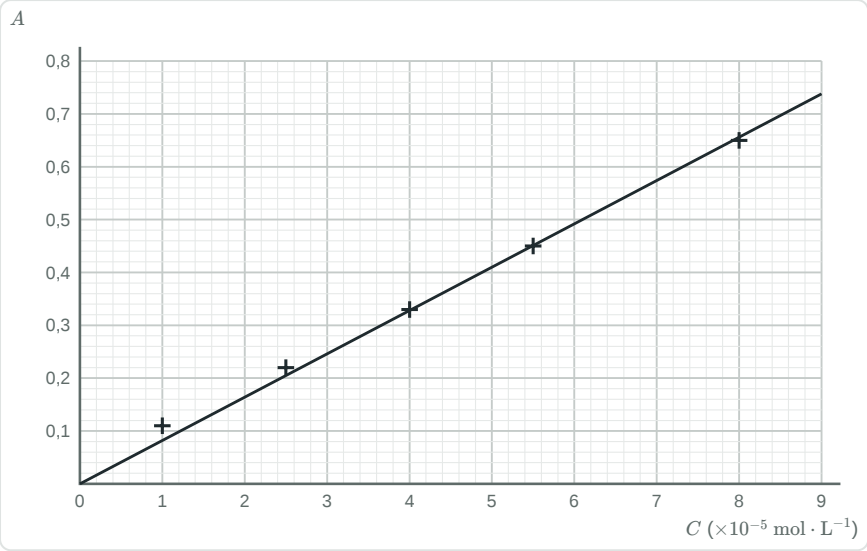
A est proportionnelle à C : la loi de Beer-Lambert est vérifiée à 450 nm, avec $k = 8{,}2 \times 10^{3}$ L · mol^{-1}.

COMPRENDRE
Pour S5, le rapport vaut 11×10^{3} : l'absorbance est faible, et un écart de lecture de $0{,}03$ suffit à l'expliquer. Le point reste proche de la droite.

MÉTHODE
Sans papier millimétré, on peut calculer les rapports A_i/C_i : on trouve $8{,}1$, $8{,}2$, $8{,}3$ et $8{,}8 \times 10^{3}$ L · mol^{-1} pour S1 à S4, valeurs voisines.

À LA CALCULATRICE





Q6 · Absorbance à 450 nm en fonction de la concentration en colorant E102

Q7 Déterminer la masse de colorant E102 contenue dans un verre de cocktail. Commenter eu égard à la valeur de la DJA.

Données utiles $k = 8{,}2 \times 10^3\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Q6) ; $M = 534\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V = 3{,}0\ \text{cL}$; dilution d'un facteur 4 ; DJA : 7,5 mg par kg et par jour

Sur le spectre n°1, à 450 nm, l'absorbance de la solution S est $A_S = 0{,}30$, due au seul colorant E102 (Q4).

Concentration dans S : $C_S = \dfrac{A_S}{k} = \dfrac{0{,}30}{8{,}2 \times 10^3} = 3{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La boisson a été diluée 4 fois : $C = 4 \times C_S = 1{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Masse dans un verre : $m = C \times V \times M = 4 \times \dfrac{0{,}30}{8{,}2 \times 10^3} \times 3{,}0 \times 10^{-2} \times 534 = 2{,}3 \times 10^{-3}\ \text{g}$

Pour une personne de 60 kg, la DJA correspond à $60 \times 7{,}5 = 450$ mg par jour, soit près de 200 verres.

$m = 2{,}3$ mg de colorant E102 par verre : très inférieur à la DJA, aucun risque lié à ce colorant.

PIÈGE
Oublier le facteur 4 : l'absorbance lue est celle de la solution diluée S, pas celle de la boisson.

COMPRENDRE
$A_S = 0{,}30$ se situe entre les absorbances de S4 et de S3 : la solution S est bien dans la gamme d'étalonnage, la droite s'applique.

À LA CALCULATRICE

