Exercice 1 : Autour des ions dichromate

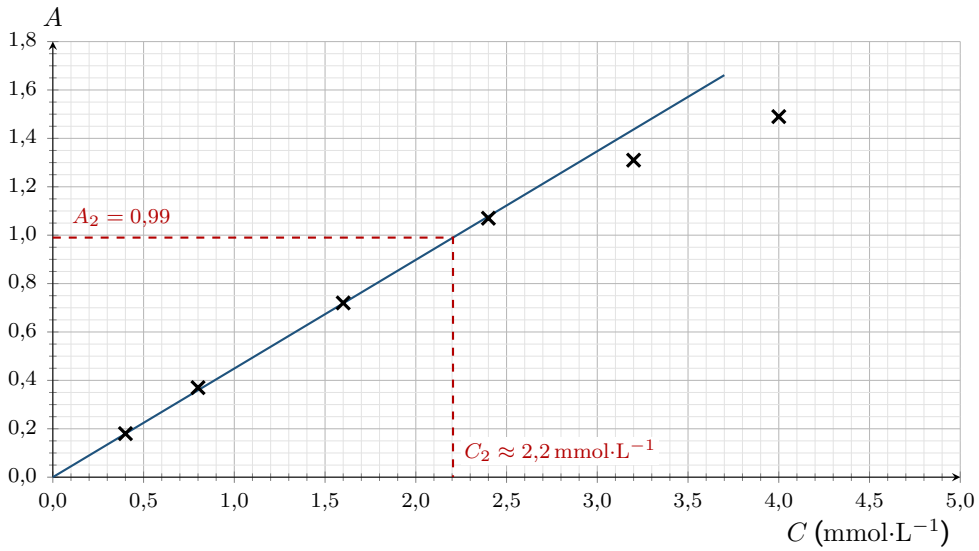
10,5 points

Partie 1 : Une solution de dichromate de potassium

1) D'après le document 1, l'absorbance de la solution est la plus grande vers $\lambda = 450\,\text{nm}$: c'est le maximum d'absorption de cette espèce dans le visible. Les mesures faites à ce maximum sont les plus sensibles (l'absorbance change le plus d'une solution à l'autre) et donc les plus précises.

Remarque : la lumière bleue (vers $450\,\text{nm}$) est fortement absorbée ; la solution paraît donc orangée, couleur complémentaire du bleu.

2) On place les six points du document 2 ; on trace la droite passant par l'origine qui ajuste au mieux les quatre premiers.



3) Quand la loi de Beer-Lambert s'applique, l'absorbance est proportionnelle à la concentration ($A = k\,C$) : les points doivent se placer sur une droite issue de l'origine.

- Jusqu'à $C = 2{,}4\,\text{mmol·L}^{-1}$, les quatre points sont proches de la droite tracée, qui part de l'origine : la loi s'applique.
- Pour $C = 3{,}2\,\text{mmol·L}^{-1}$ et $C = 4{,}0\,\text{mmol·L}^{-1}$, les points sont nettement sous la droite : la proportionnalité n'est plus respectée.

La loi de Beer-Lambert n'est donc **pas vérifiée quelle que soit la concentration** : elle ne s'applique qu'aux solutions assez diluées (ici jusqu'à $2{,}4\,\text{mmol·L}^{-1}$ environ).

4) L'absorbance $A_2 = 0{,}99$ de la solution diluée se trouve dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée : on peut utiliser la droite d'étalonnage.

Lecture graphique (pointillés) : $C_2 \approx 2{,}2\,\text{mmol·L}^{-1}$; une lecture entre $2{,}15$ et $2{,}25\,\text{mmol·L}^{-1}$ est acceptée.

Ou par le calcul : on lit sur la droite tracée le point $(2{,}0\,\text{mmol·L}^{-1} ; 0{,}90)$, d'où la pente k :

$$k = \frac{0{,}90}{2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}} = 4{,}5 \times 10^{2}\,\text{L·mol}^{-1}$$

$$C_2 = \frac{A_2}{k} = \frac{0{,}99}{4{,}5 \times 10^2\,\text{L·mol}^{-1}} = 2{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$$

La dilution au dixième (facteur $F = 10$) a divisé la concentration par 10 ; pour la solution de départ :

$$C_1 = F \times C_2 = 10 \times 2{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{C_1 = 2{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

Remarque : sans dilution, l'absorbance serait voisine de 10, très loin du domaine de validité de la loi : la dilution était indispensable.

Partie 2 : Dosage du fer d'un produit phytosanitaire

1) Les ions dichromate (réactif titrant, orangé) sont versés dans l'échantillon qui contient les ions Fe^{2+} (réactif titré).

- **Avant l'équivalence**, les ions Fe^{2+} (réactif titré) sont en excès : chaque goutte d'ions dichromate versée réagit entièrement. Les autres espèces étant considérées comme incolores, le mélange reste incolore.
- **Après l'équivalence**, les ions Fe^{2+} ont été entièrement consommés : les ions dichromate ajoutés ne réagissent plus et s'accumulent.

L'équivalence est donc repérée par le passage de l'**incolore à l'orangé** : on s'arrête à la première goutte qui donne une teinte orangée persistante.

Remarque : en pratique, les ions Cr^{3+} sont verts et masquent ce virage ; on ajoute alors un indicateur coloré de fin de titrage.

2) Demi-équations électroniques des deux couples :

$$Cr_2O_7{}^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+{}_{(aq)} + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)} \qquad (\times 1)$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \qquad (\times 6)$$

Un ion dichromate capte 6 électrons et un ion Fe^{2+} en cède un seul : il faut 6 ions Fe^{2+} pour fournir les électrons captés par un ion dichromate. En additionnant membre à membre (les électrons se simplifient) :

$$6\,Fe^{2+}_{(aq)} + Cr_2O_7{}^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+{}_{(aq)} \longrightarrow 6\,Fe^{3+}_{(aq)} + 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$$

Vérification : les éléments (6 Fe, 2 Cr, 7 O, 14 H) et les charges ($+24$ de chaque côté) sont conservés.

3) À l'équivalence, l'espèce titrée et l'espèce titrante ont été mises en présence dans les proportions de l'équation du titrage (coefficients 6 et 1) :

$$\frac{n(Fe^{2+})}{6} = n(Cr_2O_7{}^{2-})_{\text{versé}} = c \times V_E$$

$$n(Fe^{2+}) = 6\,c\,V_E = 6 \times 0{,}100\,\text{mol·L}^{-1} \times 13{,}2 \times 10^{-3}\,\text{L} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{n(Fe^{2+}) = 7{,}92 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$$

4) Concentration en masse de fer dans le produit (l'échantillon a pour volume $V = 10{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L}$) :

$$C_m = \frac{m(\text{Fe})}{V} = \frac{n(\text{Fe}^{2+}) \times M(\text{Fe})}{V} = \frac{7{,}92 \times 10^{-3}\,\text{mol} \times 55{,}8\,\text{g·mol}^{-1}}{10{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L}}$$

$$\boxed{C_m = 44{,}2\,\text{g·L}^{-1}}$$

Écart relatif à la valeur de l'étiquette :

$$\frac{|C_m - C_{\text{étiquette}}|}{C_{\text{étiquette}}} = \frac{|44{,}2 - 45|}{45} \approx 0{,}018 = 1{,}8\,\%$$

L'écart est inférieur à $5\,\%$: l'indication de l'étiquette est **conforme**.

Remarque : le volume du flacon ($1{,}0\,\text{L}$) ne sert pas au calcul ; il permet seulement de dire qu'un flacon contient environ $44\,\text{g}$ de fer.

Exercice 2 : La pression en plongée

9,5 points

Partie 1 : Entraînement d'un apnéiste

1) On lit sur le graphique, à l'abscisse $z = 125\,\text{m}$:

$$\boxed{P(125\,\text{m}) \approx 1{,}33\,\text{MPa} = 1{,}33 \times 10^6\,\text{Pa}}$$

(une lecture entre $1{,}30$ et $1{,}36\,\text{MPa}$ est acceptée).

2) À la surface, $z = 0$: on lit l'ordonnée à l'origine de la droite,

$$\boxed{P(0) \approx 0{,}10\,\text{MPa} = 1{,}0 \times 10^5\,\text{Pa}}$$

C'est la pression atmosphérique.

3) La loi fondamentale de la statique des fluides incompressibles, appliquée entre deux points A et B de l'eau de profondeurs z_A et z_B (axe vertical orienté vers le bas), s'écrit :

$$P_\text{B} - P_\text{A} = \rho\, g\, (z_\text{B} - z_\text{A}) \qquad \text{donc} \qquad \rho = \frac{P_\text{B} - P_\text{A}}{g\,(z_\text{B} - z_\text{A})}$$

On choisit deux points éloignés de la droite : A $(0\,\text{m};\, 0{,}10\,\text{MPa})$ et B $(100\,\text{m};\, 1{,}08\,\text{MPa})$.

$$\rho = \frac{(1{,}08 - 0{,}10) \times 10^6\,\text{Pa}}{9{,}81\,\text{N·kg}^{-1} \times 100\,\text{m}} \approx 999\,\text{kg·m}^{-3} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\rho \approx 1{,}0 \times 10^3\,\text{kg·m}^{-3}}$$

Selon les lectures, on trouve entre 980 et $1\,020\,\text{kg·m}^{-3}$ environ. C'est la masse volumique de l'eau douce : la séance a eu lieu en eau douce (dans un lac), et non en mer.

4) **a.** La force pressante exercée par l'eau sur la surface plane S du tympan a pour valeur $F = P \times S$.

- À $125\,\text{m}$ de profondeur : $F = 1{,}33 \times 10^6\,\text{Pa} \times 7{,}0 \times 10^{-5}\,\text{m}^2 \implies \boxed{F \approx 93\,\text{N}}$
- À la surface : $F' = 1{,}0 \times 10^5\,\text{Pa} \times 7{,}0 \times 10^{-5}\,\text{m}^2 \implies \boxed{F' \approx 7{,}0\,\text{N}}$ ($7{,}1\,\text{N}$ avec $P_{\text{atm}} = 1{,}013 \times 10^5\,\text{Pa}$).

b. En profondeur, la force exercée par l'eau sur la face externe du tympan est environ 13 fois plus grande qu'à la surface. Derrière le tympan, l'air de l'oreille moyenne reste à une pression proche de celle de la surface si l'apnéiste ne l'équilibre pas (manœuvre de compensation) : la force pressante exercée de l'intérieur ne vaut alors que quelques newtons. Le tympan subit donc une force résultante de plusieurs dizaines de newtons (environ $93\,\text{N} - 7\,\text{N} \approx 86\,\text{N}$) dirigée vers l'intérieur de l'oreille : il se déforme, ce qui provoque la douleur (voire une lésion).

Partie 2 : Plongée en mer

1) Au cours de la descente, la profondeur z augmente, donc la pression de l'eau $P = P_{\text{atm}} + \rho g z$ augmente ; celle de l'air des poumons, qui lui est égale, augmente aussi.

L'air des poumons est une quantité de gaz fixe, à température constante : selon la **loi de Mariotte**, le produit $P \times V$ reste constant. Si la pression augmente, le volume **diminue**.

2) **a.** Le rayon du pamplemousse vaut $R = \frac{12\,\text{cm}}{2} = 6{,}0\,\text{cm} = 0{,}60\,\text{dm}$ ($1\,\text{L} = 1\,\text{dm}^3$).

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3} \times \pi \times (0{,}60\,\text{dm})^3 \approx 0{,}905\,\text{dm}^3 \implies \boxed{V_1 \approx 0{,}90\,\text{L}}$$

b. *Pression à la profondeur cherchée.* Loi de Mariotte entre la surface (pression P_{atm}, volume $V_0 = 6{,}5\,\text{L}$) et la profondeur cherchée (pression P_1, volume V_1) :

$$P_{\text{atm}} \times V_0 = P_1 \times V_1 \implies P_1 = \frac{P_{\text{atm}} \times V_0}{V_1} = \frac{1{,}013 \times 10^5\,\text{Pa} \times 6{,}5\,\text{L}}{0{,}905\,\text{L}} \approx 7{,}28 \times 10^5\,\text{Pa}$$

(on garde la valeur non arrondie de V_1).

Profondeur. Loi fondamentale de la statique des fluides entre la surface ($z = 0$, P_{atm}) et la profondeur z :

$$P_1 - P_{\text{atm}} = \rho\, g\, z \implies z = \frac{P_1 - P_{\text{atm}}}{\rho\, g} = \frac{7{,}28 \times 10^5\,\text{Pa} - 1{,}013 \times 10^5\,\text{Pa}}{1{,}03 \times 10^3\,\text{kg·m}^{-3} \times 9{,}81\,\text{N·kg}^{-1}}$$

$$\boxed{z \approx 62\,\text{m}}$$

À une soixantaine de mètres de profondeur, l'air inspiré à la surface n'occupe plus que le volume d'un pamplemousse.