Exercice 1 : Le vert d'une boisson tropicale

6,5 points

1) On repère sur le spectre n°2 la longueur d'onde du maximum d'absorption de chaque colorant, puis on lit dans le tableau la couleur absorbée et sa complémentaire, qui est la couleur perçue :

- E102 : maximum vers $425\,\text{nm}$, il absorbe le violet et paraît **jaune** ;
- E142 : maximum vers $630\,\text{nm}$, il absorbe le rouge et paraît **vert** ;
- E133 : maximum vers $600\,\text{nm}$, il absorbe l'orange et paraît **bleu**.

Le colorant E142 suffirait, à lui seul, à colorer la solution en vert.

2) Deux bandes d'absorption apparaissent sur le spectre n°1, centrées vers $425\,\text{nm}$ et vers $600\,\text{nm}$. Les absorbances de plusieurs espèces colorées présentes ensemble s'additionnent, et chacune garde ses bandes à leur place : la bande à $425\,\text{nm}$ est celle de E102, la bande à $600\,\text{nm}$ celle de E133. Le colorant E142 n'est pas présent : son maximum, à $630\,\text{nm}$, ne correspond à aucune bande de la boisson (à cette longueur d'onde, l'absorbance de la boisson décroît déjà).

La boisson contient les colorants E102 (jaune) et E133 (bleu). En absorbant le violet et l'orange, le mélange laisse passer surtout le vert : jaune et bleu associés donnent bien une teinte verte.

3) À $425\,\text{nm}$, E102 absorbe le plus, mais E133 possède lui aussi une petite bande d'absorption dans cette région (absorbance voisine de 0,14 sur le spectre n°2) : l'absorbance mesurée sur la boisson additionnerait les contributions des deux colorants et fausserait le dosage de E102.

À $460\,\text{nm}$, E133 n'absorbe presque plus, tandis que E102 absorbe encore fortement (environ 60 % de son maximum). **L'absorbance de la boisson à $460\,\text{nm}$ n'est due qu'au colorant E102**, avec une sensibilité suffisante.

4) Le facteur de dilution vaut $F = \dfrac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = 10$, donc pour $V_{\text{fille}} = 200{,}0\,\text{mL}$:

$$V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fille}}}{F} = \frac{200{,}0\,\text{mL}}{10} = 20{,}0\,\text{mL}$$

Verrerie : un bécher pour y verser un peu de boisson commerciale, une **pipette jaugée de** $20{,}0\,\text{mL}$ munie d'un pipeteur, une **fiole jaugée de** $200{,}0\,\text{mL}$, de l'eau distillée. Le prélèvement versé dans la fiole, on complète avec de l'eau distillée, ménisque sur le trait, puis on bouche et on retourne la fiole plusieurs fois.

5) Deux raisons :

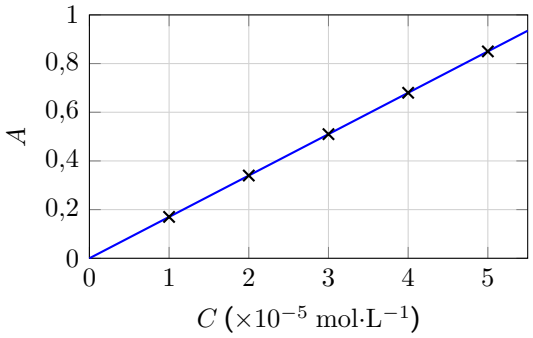
- la proportionnalité entre absorbance et concentration n'est observée que pour des solutions assez diluées ; au-delà, la loi de Beer-Lambert cesse de s'appliquer ;
- l'absorbance de l'échantillon doit tomber à l'intérieur du domaine couvert par les solutions étalons, là où la relation d'étalonnage a été établie (et où le spectrophotomètre mesure avec précision).

6) La loi de Beer-Lambert s'écrit $A = k \times C$: A et C varient dans le même rapport. On lit sur la figure 1 l'absorbance de chaque solution étalon à $460\,\text{nm}$ (lecture à $\pm 0{,}02$ près), puis on calcule le rapport A/C :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
C (mol·L^{-1})	$1{,}0 \times 10^{-5}$	$2{,}0 \times 10^{-5}$	$3{,}0 \times 10^{-5}$	$4{,}0 \times 10^{-5}$	$5{,}0 \times 10^{-5}$
A à $460\,\text{nm}$	0,17	0,34	0,51	0,68	0,85
A/C (L·mol^{-1})	$1{,}7 \times 10^4$	$1{,}7 \times 10^4$	$1{,}7 \times 10^4$	$1{,}7 \times 10^4$	$1{,}7 \times 10^4$

Le rapport A/C garde la même valeur pour les cinq solutions : de façon équivalente, les points $(C\,;A)$ sont alignés sur une droite qui passe par l'origine (graphique ci-contre). A et C sont donc proportionnelles : **à $460\,\text{nm}$, le colorant E102 obéit à la loi de Beer-Lambert**, avec

$$\boxed{k = 1{,}7 \times 10^4\,\text{L·mol}^{-1}}$$



7) *Concentration de la solution S.* Sur le spectre n°1, à $460\,\text{nm}$, on lit $A_S = 0{,}28$ (seul E102 absorbe à cette longueur d'onde, question 3). Elle se situe dans la gamme des étalons (entre S_1 et S_2), donc la relation d'étalonnage s'applique.

$$C_S = \frac{A_S}{k} = \frac{0{,}28}{1{,}70 \times 10^4\,\text{L·mol}^{-1}} = 1{,}65 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}$$

(valeur non arrondie gardée pour la suite : $1{,}647 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}$). *Concentration de la boisson.* La solution S est la boisson diluée dix fois :

$$C_{\text{boisson}} = 10 \times C_S = 1{,}65 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$$

Masse dans un verre. Avec $V = 6{,}0\,\text{cL} = 6{,}0 \times 10^{-2}\,\text{L}$, la quantité de matière de colorant vaut $n = C_{\text{boisson}} \times V$ et sa masse $m = n \times M$:

$$m = C_{\text{boisson}} \times V \times M = 1{,}65 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1} \times 6{,}0 \times 10^{-2}\,\text{L} \times 534\,\text{g·mol}^{-1} = 5{,}3 \times 10^{-3}\,\text{g}$$

$$\boxed{m = 5{,}3\,\text{mg}}$$

Tolérance : une erreur de lecture de $\pm 0{,}01$ sur A_S modifie m d'environ $\pm 0{,}2\,\text{mg}$.

8) Pour une personne de $50\,\text{kg}$, la masse maximale de E102 qu'elle peut ingérer chaque jour sans risque est :

$$m_{\text{DJA}} = 7{,}5\,\text{mg·kg}^{-1} \times 50\,\text{kg} = 375\,\text{mg}$$

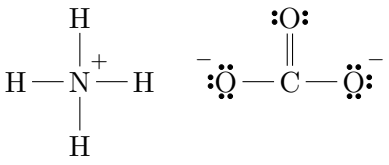
Un verre en apporte $5{,}3\,\text{mg}$, moins de 2 % de cette dose : il faudrait en boire plus de soixante-dix ($375/5{,}3 \approx 71$) par jour. **Le colorant E102 de cette boisson ne présente pas de risque pour la santé** ; c'est plutôt l'alcool et le sucre qu'elle contient qui justifient de la consommer avec modération.

Exercice 2 : Accélérer la décomposition de l'urée

6,5 points

1) Structures électroniques : H ($Z = 1$) : $1s^1$, un électron de valence ; C ($Z = 6$) : $1s^2\,2s^2\,2p^2$, quatre ; N ($Z = 7$) : $1s^2\,2s^2\,2p^3$, cinq ; O ($Z = 8$) : $1s^2\,2s^2\,2p^4$, six.

- NH_4^+ : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ électrons de valence, soit 4 doublets, tous liants. L'azote, entouré de quatre liaisons, porte la charge $+$.
- CO_3^{2-} : $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ électrons de valence, soit 12 doublets : 4 liants (une double liaison et deux simples) et 8 non liants. Les deux oxygènes liés par une simple liaison portent chacun une charge $-$.



ion ammonium ion carbonate

Chaque atome d'hydrogène est entouré d'un doublet (règle du duet) ; C, N et O sont entourés de quatre doublets (règle de l'octet).

2) La figure 2 montre une décroissance de [urée] jusqu'à des valeurs quasi nulles (moins de $1 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$ après $4\,000\,\text{jours}$). L'eau est en très large excès ; l'urée, réactif limitant, finit donc par être consommée en totalité : **la réaction est totale**.

3) Il faut environ $4\,000$ jours, c'est-à-dire une dizaine d'années, pour que l'urée disparaisse, et déjà près de 600 jours pour en consommer la moitié : **la transformation est lente**, et même très lente.

4) Les tracés des questions 4 et 6 sont portés sur la figure 2 complétée :

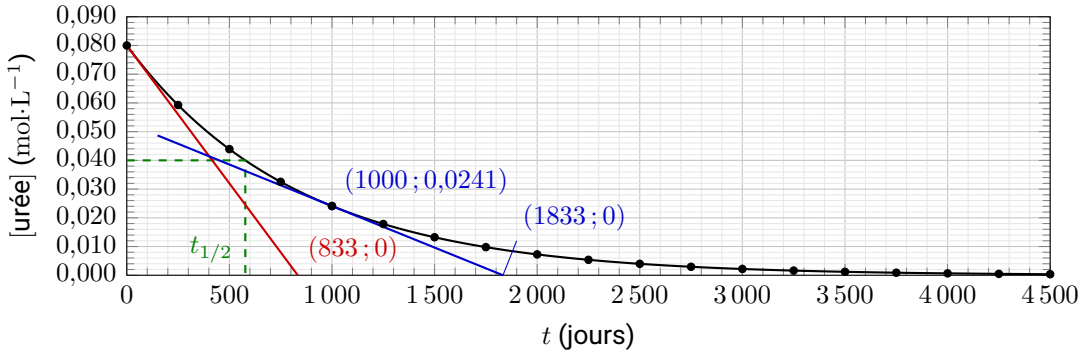


Figure 2 complétée : $t_{1/2}$ (vert), tangentes à $t = 0$ (rouge) et à $t = 1000$ jours (bleu)

Lecture à $t = 0$: $\boxed{[\text{urée}]_0 = 0{,}080\,\text{mol·L}^{-1}}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale ; la transformation étant totale, c'est la date à laquelle la moitié de l'urée a été consommée, soit $[\text{urée}] = \dfrac{[\text{urée}]_0}{2} = 0{,}040\,\text{mol·L}^{-1}$.

Méthode (tracés en vert sur la figure) : on trace l'horizontale d'ordonnée $0{,}040\,\text{mol·L}^{-1}$ jusqu'à la courbe, puis on descend verticalement sur l'axe des temps.

$$\boxed{t_{1/2} \approx 5{,}8 \times 10^2\,\text{jours}}$$

Tolérance : toute valeur entre 550 et 600 jours (la grille est graduée de 100 en 100 jours).

5) La vitesse volumique de disparition de l'urée est l'opposé de la dérivée de sa concentration par rapport au temps :

$$\boxed{v_{\text{d}}(t) = -\frac{\text{d}[\text{urée}]}{\text{d}t}}$$

Sur un graphique, elle s'obtient en changeant de signe la pente de la droite tangente au graphe de [urée] en fonction de t, à la date choisie.

6) **a.** *À* $t = 0$. La tangente (en rouge) passe par $(0\,;\,0{,}080\,\text{mol·L}^{-1})$ et coupe l'axe des temps vers $833\,\text{jours}$:

$$v_{\text{d}}(0) = -\frac{0-0{,}080}{833-0} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{v_{\text{d}}(0) \approx 9{,}6\times10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1}}$$

À $t = 1000$ *jours*. La tangente (en bleu) passe par le point $(1000\,;\,0{,}0241\,\text{mol·L}^{-1})$ de la courbe et coupe l'axe des temps vers $1\,833\,\text{jours}$:

$$v_{\text{d}}(1000) = -\frac{0-0{,}0241}{1833-1000} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{v_{\text{d}}(1000) \approx 2{,}9\times10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1}}$$

Tolérance : le tracé d'une tangente est imprécis; on accepte de $8{,}8\times10^{-5}$ à $1{,}05\times10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1}$ à $t=0$, et de $2{,}6\times10^{-5}$ à $3{,}2\times10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1}$ à $t=1000$ jours.

b. La vitesse de disparition est environ trois fois plus faible à $t = 1000$ jours qu'au départ : elle **diminue au cours du temps**. Plus un réactif est concentré, plus la réaction est rapide : à mesure que l'urée est consommée, sa concentration baisse, les chocs efficaces entre molécules d'urée et molécules d'eau deviennent moins fréquents, et la transformation ralentit.

7) Une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'urée s'écrit $v_{\text{d}} = k \times [\text{urée}]$: la vitesse est proportionnelle à la concentration. Les points de la figure 3 s'alignent sur une droite **qui passe par l'origine** : les deux conditions de la proportionnalité sont réunies. **Les mesures sont compatibles avec une loi d'ordre 1.**

8) La constante k est la pente de la droite tracée à travers les points de la figure 3. On utilise un point éloigné de l'origine, par exemple $(0{,}080\,\text{mol·L}^{-1}\,;\,9{,}6\times10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1})$:

$$k = \frac{v_{\text{d}}}{[\text{urée}]} = \frac{9{,}6\times10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}\text{·j}^{-1}}{0{,}080\,\text{mol·L}^{-1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{k = 1{,}2\times10^{-3}\,\text{j}^{-1}}$$

On retrouve la valeur du tableau pour l'expérience sans uréase.

9) La vitesse d'une réaction dépend de la température : changer de température suffirait à modifier k. En travaillant à la même température ($310\,\text{K}$, soit $37\,^{\circ}\text{C}$), on s'assure que **seule la présence de l'enzyme** distingue les deux expériences : l'écart entre les valeurs de k lui est entièrement attribuable.

10) Avec l'uréase, k est multiplié par un facteur gigantesque : elle accélère la transformation. On la retrouve intacte et en même quantité à la fin : elle ne fait pas partie des réactifs (elle ne figure pas dans l'équation de l'hydrolyse). **L'uréase joue le rôle de catalyseur** (catalyse enzymatique).

11) Temps de demi-réaction, avec $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$:

- sans uréase : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{1{,}2 \times 10^{-3}\,\text{j}^{-1}} = 5{,}8 \times 10^{2}\,\text{jours}$, un an et demi environ, en accord avec la question 4 ;
- avec uréase : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{5{,}0 \times 10^{9}\,\text{j}^{-1}} = 1{,}4 \times 10^{-10}\,\text{jour}$, soit, avec $1\,\text{jour} = 86\,400\,\text{s}$,

$$t_{1/2} = 1{,}4 \times 10^{-10} \times 86\,400\,\text{s} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{t_{1/2} \approx 1{,}2 \times 10^{-5}\,\text{s}}$$

soit une douzaine de microsecondes. Le rapport des durées vaut $\dfrac{k_{\text{avec}}}{k_{\text{sans}}} = \dfrac{5{,}0 \times 10^{9}}{1{,}2 \times 10^{-3}} \approx 4{,}2 \times 10^{12}$: l'enzyme rend l'hydrolyse plus de mille milliards de fois plus rapide. Sans elle, il faudrait des années avant de pouvoir doser les ions ammonium ; avec elle, l'hydrolyse est achevée en une fraction de milliseconde. **En présence d'uréase, le dosage de l'urée par l'intermédiaire des ions ammonium devient réalisable.**

Exercice 3 : L'écartement des buses d'une tête d'impression

7 points

1) Pour gagner en précision, on mesure sur la figure 5 la distance entre les centres de deux buses séparées par **dix** intervalles plutôt qu'un seul, et l'on étalonne la figure sur plusieurs graduations du micromètre. Échelle : deux grands traits consécutifs du micromètre ($0{,}10\,\text{mm}$) sont distants de $1{,}0\,\text{cm}$ sur la figure, et huit intervalles ($0{,}80\,\text{mm}$) mesurent $8{,}0\,\text{cm}$. Buses : du centre de la 1re au centre de la 11e buse d'une rangée, on mesure $7{,}0\,\text{cm}$. Par proportionnalité :

$$10\,a_1 = 7{,}0\,\text{cm} \times \frac{0{,}80\,\text{mm}}{8{,}0\,\text{cm}} = 0{,}70\,\text{mm} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{a_1 = 0{,}070\,\text{mm} = 70\,\mu\text{m}}$$

Tolérance : de $69\,\mu\text{m}$ à $71\,\mu\text{m}$. Le résultat ne dépend pas de l'échelle d'impression, puisque les deux longueurs sont mesurées sur la même figure.

2) Il s'agit d'**interférences lumineuses**. Chaque buse, très petite, diffracte la lumière du laser ; les ondes diffractées, issues du même laser, sont cohérentes et se superposent sur l'écran. Selon le point, elles arrivent en phase (bande brillante) ou en opposition de phase (zone sombre).

3) Les franges brillantes extrêmes de la figure 6a sont séparées par 6 interfranges. On mesure entre elles $6{,}7\,\text{cm}$ sur la figure. Échelle : le segment de $1\,\text{cm}$ mesure $0{,}8\,\text{cm}$ sur la figure (comme un carreau de la grille de l'écran). Donc :

$$6\,i_a = 6{,}7\,\text{cm} \times \frac{1\,\text{cm}}{0{,}8\,\text{cm}} = 8{,}4\,\text{cm} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{i_a = 1{,}40\,\text{cm}}$$

Tolérance : de $1{,}38\,\text{cm}$ à $1{,}41\,\text{cm}$.

4) La relation des données appliquée à une rangée de buses, avec $p = a_2$: $i_a = \dfrac{\lambda\,D}{a_2}$, d'où

$$a_2 = \frac{\lambda\,D}{i_a} = \frac{650 \times 10^{-9}\,\text{m} \times 1{,}500\,\text{m}}{1{,}40 \times 10^{-2}\,\text{m}} = 6{,}96 \times 10^{-5}\,\text{m} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{a_2 = 69{,}6\,\mu\text{m} \approx 70\,\mu\text{m}}$$

5) Avec la valeur non arrondie $a_2 = 69{,}6\,\mu\text{m}$ (chaque quotient est sans unité) :

$$u(a_2) = 69{,}6\,\mu\text{m} \times \sqrt{\left(\frac{5}{650}\right)^2 + \left(\frac{0{,}002}{1{,}500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{14{,}0}\right)^2} = 69{,}6\,\mu\text{m} \times 1{,}63 \times 10^{-2} = 1{,}13\,\mu\text{m}$$

En arrondissant par excès :

$$\boxed{u(a_2) = 1{,}2\,\mu\text{m}}$$

($1{,}1\,\mu\text{m}$ est accepté). La mesure de l'interfrange est la principale source d'incertitude.

6) Avec a_1 comme valeur de référence :

$$z = \frac{|a_2 - a_1|}{u(a_2)} = \frac{|69{,}6\,\mu\text{m} - 70\,\mu\text{m}|}{1{,}2\,\mu\text{m}} \approx 0{,}3$$

$z \leqslant 2$: **les deux mesures sont compatibles** ; la méthode interférentielle est validée par la mesure de référence. Toute conclusion cohérente avec les valeurs de a_1, a_2 et $u(a_2)$ trouvées par l'élève est acceptée (avec les lectures des questions 1 et 3 dans leurs tolérances, z reste inférieur à 2).

7) Sur la figure 6b, les franges gardent leurs positions horizontales (l'écartement des buses d'une rangée n'a pas changé), mais chaque bande brillante est découpée en points : les ondes issues des deux rangées interfèrent elles aussi, ce qui module la lumière dans la direction verticale.

L'écart vertical entre deux points (environ $0{,}4\,\text{cm}$ sur l'écran) est bien plus petit que l'interfrange horizontal ($i_a = 1{,}40\,\text{cm}$). L'interfrange étant inversement proportionnel à la distance entre les sources ($i = \lambda D/p$), **les deux rangées sont plus éloignées l'une de l'autre que deux buses voisines d'une même rangée** (environ 3,5 fois plus : de l'ordre de $0{,}25\,\text{mm}$).

8) Les interférences sont constructives en M lorsque la différence de chemin optique est un multiple entier de la longueur d'onde : $\delta = k\,\lambda$, avec k entier relatif. Avec l'expression admise de δ :

$$\frac{a_1\,x}{D} = k\,\lambda \quad \Longrightarrow \quad \boxed{x = \frac{k\,\lambda\,D}{a_1}}$$

9) On calcule le rapport $\dfrac{\delta}{\lambda} = \dfrac{a_1\,x}{\lambda\,D}$:

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{70 \times 10^{-6}\,\text{m} \times 3{,}48 \times 10^{-2}\,\text{m}}{650 \times 10^{-9}\,\text{m} \times 1{,}500\,\text{m}} \approx 2{,}5$$

$\delta = 2{,}5\,\lambda$ n'est pas un multiple entier de λ mais un nombre demi-entier de longueurs d'onde : les ondes arrivent en opposition de phase, les interférences sont destructives. **M est sur une frange sombre.**

Vérification : les franges brillantes d'ordre 2 et 3 sont à $2\,i_a = 2{,}80\,\text{cm}$ et $3\,i_a = 4{,}20\,\text{cm}$ de O sur l'écran ; M ($3{,}48\,\text{cm}$) est à mi-chemin, dans la zone sombre qui les sépare, soit à $2{,}8\,\text{cm}$ de O sur la figure, où $1\,\text{cm}$ d'écran vaut $0{,}8\,\text{cm}$. C'est cohérent.

10) Deux franges brillantes consécutives correspondent aux ordres k et $k+1$:

$$i = x_{k+1} - x_k = \frac{(k+1)\,\lambda\,D}{a_1} - \frac{k\,\lambda\,D}{a_1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{i = \frac{\lambda\,D}{a_1}}$$ (relation des données, avec $p = a_1$)