Exercice 1 : La vitamine C, de la molécule au comprimé

14,5 points

Partie A : la molécule d'acide ascorbique

1) On compare les liaisons de la molécule aux bandes du spectre, à l'aide de la table fournie.

- La molécule possède quatre groupes hydroxyle : on observe une **bande forte et large entre 3200 et** $3550\,\text{cm}^{-1}$ (formée de plusieurs pics accolés), caractéristique de la liaison O–H d'un alcool.
- Le groupe C=O du cycle donne la **bande forte et fine vers** $1755\,\text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle 1650 – $1780\,\text{cm}^{-1}$.
- La double liaison C=C du cycle correspond à la **bande fine vers** $1670\,\text{cm}^{-1}$ (intervalle 1620 – $1680\,\text{cm}^{-1}$).

Le spectre est donc compatible avec la formule de l'acide ascorbique.

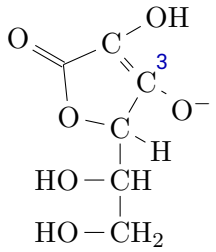
La bande attendue qui ne se distingue pas est celle des **liaisons C–H** (2850 – $3100\,\text{cm}^{-1}$). La molécule n'en compte que quatre, et leur absorption, d'intensité moyenne, tombe dans le pied de la bande O–H : celle-ci, très élargie par les liaisons hydrogène entre molécules (échantillon solide), s'étend jusque vers $2800\,\text{cm}^{-1}$ et masque les bandes C–H. On accepte aussi : « les bandes C–H se réduisent à de petits épaulements sur le flanc de la bande O–H ».

2) Un **acide au sens de Brønsted** est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène H^+.

L'acide ascorbique cède l'ion H^+ du groupe hydroxyle porté par le carbone 3 ; cet atome d'oxygène porte alors une charge négative. Le couple s'écrit $C_6H_8O_6$ / $C_6H_7O_6^-$:

$$C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_7O_6^- + H^+$$

L'ion ascorbate est représenté ci-contre.



Partie B : la vitamine C d'un jus de fruits se dégrade

3) On la définit en prenant l'opposé de la dérivée temporelle de la concentration en acide ascorbique :

$$\boxed{v_{\text{disp}}(t) = -\frac{\text{d}[C_6H_8O_6]}{\text{d}t}}$$

Sur un graphique, elle se lit comme l'opposé de la pente de la droite tangente au point d'abscisse t.

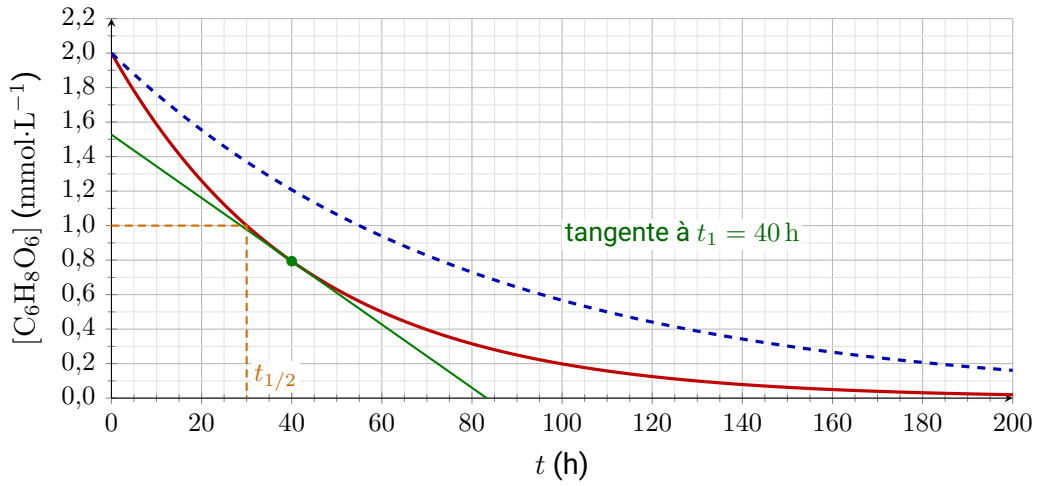
4) À température fixée, les tangentes à la courbe sont de moins en moins inclinées au fil du temps : **la vitesse de disparition diminue**. En effet, la vitamine C est consommée et sa concentration baisse ; or la vitesse d'une réaction dépend de la concentration de ses réactifs (**facteur cinétique : concentration des réactifs**) : moins il reste de réactif, plus la transformation est lente.

5) À chaque date $t > 0$, la concentration en vitamine C est plus élevée pour la courbe en tirets : à T_2, la vitamine C disparaît plus lentement. La température est un facteur cinétique (une réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée), donc $\boxed{T_2 < T_1}$.

6) On construit la droite qui touche la courbe T_1 en $t_1 = 40\,\text{h}$ (figure ci-dessous, en vert). Elle coupe l'axe des ordonnées vers $1{,}5\,\text{mmol·L}^{-1}$ et l'axe des temps vers $83\,\text{h}$: elle passe par les points $(0\,\text{h}\,;\approx 1{,}5\,\text{mmol·L}^{-1})$ et $(\approx 83\,\text{h}\,;0\,\text{mmol·L}^{-1})$. Son coefficient directeur vaut :

$$\frac{0-1{,}5}{83-0} \approx -1{,}8\times10^{-2}\,\text{mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{v_{\text{disp}}(t_1) \approx 1{,}8\times10^{-2}\,\text{mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1}}$$

Une concentration divisée par une durée : l'unité est la $\text{mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1}$. La construction de la tangente est imprécise : toute valeur comprise entre $1{,}5\times10^{-2}$ et $2{,}2\times10^{-2}\,\text{mmol·L}^{-1}\text{·h}^{-1}$ est acceptée.



7) Par définition, $t_{1/2}$ est la date à laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final. Dans cette expérience, l'acide ascorbique finit par disparaître entièrement (il est le réactif limitant, le dioxygène étant renouvelé par l'air) : la concentration en acide ascorbique est donc divisée par deux à cette date :

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6](t_{1/2}) = \frac{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_0}{2} = \frac{2{,}0\,\text{mmol·L}^{-1}}{2} = 1{,}0\,\text{mmol·L}^{-1}$$

L'abscisse du point de la courbe T_1 d'ordonnée $1{,}0\,\text{mmol·L}^{-1}$ (tracé orange) est $\boxed{t_{1/2} \approx 30\,\text{h}}$ (lecture à $\pm 2\,\text{h}$ près).

Selon la fiche, il faut « un peu plus d'une journée » à la température de la pièce pour qu'un jus perde la moitié de sa vitamine C ; $30\,\text{h}$ font une journée et quart environ. La valeur lue est **en accord avec la fiche**.

8) Une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à la vitamine C s'écrit $v_{\text{disp}}(t) = k\,[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6](t)$, où k est une constante. Deux façons de la tester au tableur :

- **Méthode 1** : calculer la vitesse à chaque date, par exemple $v_i \approx -\dfrac{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_{i+1} - [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_i}{t_{i+1} - t_i}$, puis tracer v en fonction de $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$: si les points s'alignent sur une droite passant par l'origine, la loi est d'ordre 1 (et le coefficient directeur donne k).
- **Méthode 2** : pour une loi d'ordre 1, la concentration décroît de façon exponentielle : $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6](t) = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_0\,\text{e}^{-kt}$. On modélise les points par une fonction exponentielle et l'on vérifie que le modèle passe par tous les points ; de façon équivalente, on trace $\ln[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$ en fonction de t, qui doit donner une droite de coefficient directeur $-k$.

9) On refait l'expérience à la même température T_1 en changeant seulement la **concentration initiale** en vitamine C, et l'on mesure chaque fois le temps de demi-réaction. Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$ **ne dépend pas de la concentration initiale** : si l'on trouve le même $t_{1/2}$ pour toutes les concentrations initiales, la loi est d'ordre 1.

On peut déjà le constater sur la courbe T_1 : la concentration passe de 2,0 à $1{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en $30\,\text{h}$, puis de 1,0 à $0{,}50\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant les $30\,\text{h}$ suivantes (à $t = 60\,\text{h}$).

Partie C : contrôle d'un comprimé

10) On applique la formule fournie, avec les valeurs de l'énoncé :

$$u(m_{\text{exp}}) = m_{\text{exp}}\sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(c_B)}{c_B}\right)^2} = 194{,}41\,\text{mg} \times \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{18{,}4}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02\times10^{-2}}{1{,}20\times10^{-2}}\right)^2}$$

$$u(m_{\text{exp}}) \approx 194{,}41\,\text{mg} \times 1{,}99\times10^{-2} \approx 3{,}87\,\text{mg} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{u(m_{\text{exp}}) \approx 4\,\text{mg}}$$

11) L'incertitude-type s'écrit avec un chiffre significatif ($4\,\text{mg}$) ; la valeur mesurée s'arrondit alors au même rang, celui du milligramme :

$$\boxed{m = (194 \pm 4)\,\text{mg}}$$

12) On calcule l'écart normalisé avec la valeur de l'emballage, $m_{\text{réf}} = 200\,\text{mg}$:

$$\frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{réf}}|}{u(m_{\text{exp}})} = \frac{|194{,}41 - 200|}{3{,}87} \approx \boxed{1{,}4}$$

(avec les valeurs arrondies, $\frac{6}{4} = 1{,}5$). Ce quotient est inférieur à 2 : **le titrage confirme la masse annoncée sur l'emballage**.

Partie D : un comprimé effervescent

13) Au cours d'une réaction chimique, les éléments chimiques et la charge électrique se conservent. On fait le bilan de chaque côté de l'équation, X compris :

- carbone : $6 + 3 = 9$ à gauche ; 3 dans 3 (CO_2, H_2O), donc 6 dans X ;
- hydrogène : $8 + 3 = 11$ à gauche ; 6 dans 3 (CO_2, H_2O), donc 5 dans X ;
- oxygène : $7 + 9 = 16$ à gauche ; 9 dans 3 (CO_2, H_2O), donc 7 dans X ;
- charge : $3 \times (-1) = -3$ à gauche ; les molécules sont neutres, donc X porte la charge -3.

$$\boxed{\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7{}^{3-}} \quad \text{(ion citrate)}$$

14) L'équation d'état du gaz parfait, $pV = nRT$, donne le volume molaire $V_{\text{m}} = \dfrac{V}{n}$:

$$V_{\text{m}} = \frac{RT}{p} \qquad \text{avec} \qquad T = 18 + 273 = 291\,\text{K}$$

$$V_\text{m} = \frac{8{,}314\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} \times 291\,\text{K}}{1{,}02 \times 10^5\,\text{Pa}} \approx 2{,}37 \times 10^{-2}\,\text{m}^3\text{·mol}^{-1} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{V_\text{m} \approx 23{,}7\,\text{L·mol}^{-1}}$$

ce qui fait bien environ $24\,\text{L·mol}^{-1}$ ($1\,\text{m}^3 = 1000\,\text{L}$).

15) Quantité de dioxyde de carbone recueillie :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_\text{m}} = \frac{0{,}30\,\text{L}}{23{,}7\,\text{L·mol}^{-1}} \approx 1{,}27 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

L'acide citrique est le réactif limitant, entièrement consommé ; d'après les coefficients de l'équation, une mole d'acide citrique produit trois moles de dioxyde de carbone :

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = \frac{n(\text{CO}_2)}{3} \approx 4{,}22 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

$$m = n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 4{,}22 \times 10^{-3}\,\text{mol} \times 192{,}1\,\text{g·mol}^{-1}$$

$$\boxed{m \approx 0{,}81\,\text{g}}$$

(On accepte $0{,}80\,\text{g}$, obtenu avec $V_\text{m} = 24\,\text{L·mol}^{-1}$.)

Exercice 2 : Un métro qui recycle son freinage

5,5 points

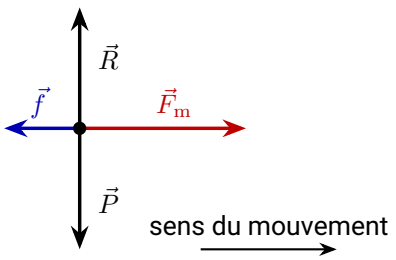
1) La voie est rectiligne : dans les trois phases, le mouvement est **rectiligne**.

- **Phase 1** (de 0 à $15\,\text{s}$) : la valeur de la vitesse augmente, et le graphique est un segment de droite (elle augmente de la même quantité pendant des durées égales). Le mouvement est **rectiligne uniformément accéléré**.
- **Phase 2** (de 15 à $95\,\text{s}$) : la valeur de la vitesse reste égale à $70\,\text{km·h}^{-1}$. Le mouvement est **rectiligne uniforme**.
- **Phase 3** (de 95 à $115\,\text{s}$) : la valeur de la vitesse diminue, toujours selon un segment de droite. Le mouvement est **rectiligne uniformément ralenti**.

Les termes « circulaire » et « curviligne » ne conviennent pas : la trajectoire est une droite.

2) Pendant la phase 1, la rame accélère en ligne droite : la variation $\Delta\vec{v}$ de son vecteur vitesse est dirigée dans le sens du mouvement. D'après la **deuxième loi de Newton** (dans le référentiel terrestre, supposé galiléen), $\sum \vec{F} = m\,\vec{a}$: la somme des forces a la direction et le sens du vecteur accélération, donc elle est horizontale et orientée dans le sens du mouvement.

- Verticalement, la rame ne monte ni ne descend : $\vec{P} + \vec{R} = \vec{0}$, les flèches de $\vec{P}$ et $\vec{R}$ ont la même longueur.
- Horizontalement, la somme est dans le sens du mouvement : $F_\text{m} > f$, la flèche de $\vec{F}_\text{m}$ est plus longue que celle de $\vec{f}$.



3) Dans le repère de Frenet, pour un mouvement circulaire de rayon r :

$$\vec{a}_{\mathrm{A}} = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\,\vec{u}_{\mathrm{T}} + \frac{v^2}{r}\,\vec{u}_{\mathrm{N}}$$

où $\vec{u}_{\mathrm{T}}$ est tangent à la trajectoire, dans le sens du mouvement, et $\vec{u}_{\mathrm{N}}$ dirigé vers le centre.

- La composante normale $\dfrac{v^2}{r}$ est toujours positive : $\vec{a}_{\mathrm{A}}$ est orienté vers l'intérieur du cercle.
- La rotation ralentit : $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} < 0$, la composante tangentielle est de sens opposé à $\vec{v}_{\mathrm{A}}$.

Le vecteur accélération pointe donc vers l'intérieur du cercle, incliné vers l'arrière par rapport au mouvement : c'est le schéma c. Le schéma a ($\vec{a}_{\mathrm{A}}$ vers le centre) correspond à une rotation uniforme, le schéma b ($\vec{a}_{\mathrm{A}}$ incliné vers l'avant) à une rotation qui accélère, et le schéma d (aucune composante vers le centre) est impossible pour un mouvement circulaire.

4) La rotation est uniforme : $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$ et l'accélération se réduit à sa composante normale, avec $r = 0{,}30\,\mathrm{m}$:

$$a_{\mathrm{N}} = \frac{v_{\mathrm{A}}^2}{r} = \frac{(240\,\mathrm{m{\cdot}s^{-1}})^2}{0{,}30\,\mathrm{m}} \qquad \boxed{a_{\mathrm{N}} \approx 1{,}9 \times 10^5\,\mathrm{m{\cdot}s^{-2}}}$$

$$\frac{a_{\mathrm{N}}}{g} = \frac{1{,}92 \times 10^5\,\mathrm{m{\cdot}s^{-2}}}{9{,}81\,\mathrm{m{\cdot}s^{-2}}} \approx 2{,}0 \times 10^4$$

L'accélération normale d'un point du bord vaut environ **vingt mille fois** l'intensité de la pesanteur : le rotor doit résister à des contraintes mécaniques considérables.