

Baccalauréat général

Session de remplacement 2022 – Métropole

Épreuve de Physique-Chimie

Sujet de spécialité n° 2

—

Proposition de corrigé

Ce corrigé est composé de 10 pages.

Exercice — La physique de la plongée

1. Équilibre dynamique du plongeur

Q1. Le système immergé, en équilibre, est soumis à deux forces :

- La poussée d'Archimède $\rho V \vec{g}$ dirigée vers le haut ;
- son poids $-m \vec{g}$ dirigée vers le bas.

Q2. D'après la deuxième loi de Newton, pour un système à l'équilibre :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$$

On en déduit alors un schéma du système à l'équilibre faisant apparaître les forces sans souci d'échelle :



Q3. Lorsque le plongeur inspire depuis ses bouteilles, la masse du système (donc son poids) reste inchangée, tandis que les poumons gonflent augmentant alors le volume du plongeur. Cette augmentation de volume provoque donc une augmentation de la norme de la poussée d'Archimède, impliquant finalement une accélération dirigée vers le haut.

2. Durée de la plongée

Q4. En modélisant l'air comme un gaz parfait, on a la relation des gaz parfaits :

$$P_0 V_b = nRT \implies \boxed{n = \frac{P_0 V_b}{RT}}$$

D'où, $n = \frac{230 \times 10^5 \times 30 \times 10^{-3}}{8,314 \times 283} = 293 \text{ mol}$.

La quantité de matière d'air comprimé initialement dans les bouteilles est donc bien $n = 293 \text{ mol}$.

Q5. Graphiquement, pour une profondeur $z = 35 \text{ m}$, on lit $P = 4,6 \text{ bar}$.

Q6. On cherche la durée pendant laquelle le plongeur peut rester, au maximum, à une profondeur de 35 mètres avant d'avoir consommé la moitié du volume d'air présent initialement dans ses bouteilles.

Le détendeur permet d'aligner la pression de l'air respiré sur la pression de l'eau. Ainsi, l'air inspiré à cette profondeur sera à une pression $P_f = 4,6 \text{ bar}$, ce qui permet d'écrire que la consommation molaire d'air par le plongeur est de :

$$Q = \frac{4,6 \times 10^5 \times 20 \times 10^{-3}}{8,314 \times 283} = 3,91 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

Pour consommer la moitié de l'air initialement présent dans les bouteilles, *i.e.* 293 mol, il faudra donc :

$$\Delta t = \frac{n}{2Q} = \frac{146,5}{3,91} = 37,5 \text{ min.}$$

Le plongeur pourra donc explorer les profondeurs pendant au plus $\Delta t = 37,5 \text{ minutes}$ avant d'avoir consommé la moitié de l'air disponible dans ses bouteilles.

3. Intérêt de la combinaison

Q7. Dans le transfert thermique, on identifie deux termes bien distincts :

- le premier (1) correspondant à la production de chaleur par le corps ;
- le second correspondant aux pertes thermiques par échange avec l'eau.

Q8. On a la variation d'énergie interne pendant Δt :

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

Q9. Le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire, pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Or, le système n'étant pas soumis à des forces non conservatives, il vient :

$$\begin{aligned} dU = \delta Q &\implies m_p c_h dT = P_m dt + \frac{T_e - T(t)}{R_{eq}} \times dt \\ &\implies m_p c_h \frac{dT}{dt} = P_m \frac{T_e - T(t)}{R_{eq}} \\ &\implies m_p c_h R_{eq} \frac{dT}{dt} + T(t) = P_m R_{eq} + T_e \end{aligned}$$

Alors finalement, en posant $\tau = m_p c_h R_{eq}$ et $T_f = P_m R_{eq} + T_e$, il vient l'équation différentielle du premier ordre :

$$\tau \frac{dT}{dt} + T(t) = T_f$$

Q10. Le terme T_f , homogène à une température, correspond à la température « finale » du système, *i.e.* la température limite atteinte pour des temps suffisamment longs.

Q11. On cherche à identifier la courbe représentant l'évolution de la température du système. Pour cela, on calcule :

- $\tau = m_p c_h R_{eq} = 80 \times 3,5 \times 10^3 \times 5,0 \times 10^{-2} = 14\,000\text{ s}$ constante temporelle du système ;
- $T_f = P_m R_{eq} + T_e = 200 \times 5,0 \times 10^{-2} + 283 = 293,0\text{ K}$ température finale du système.

On remarque alors que la courbe remplissant la condition $T_f = 293\text{ K}$ est la courbe 2. De plus, on constate que la courbe 1 semble avoir atteint un régime établi en $\Delta t = 40\,000\text{ s}$, alors que la courbe correspondant à l'évolution de la température du plongeur, suivant le modèle que nous avons, doit atteindre un régime établi (*i.e.* la température finale) en environ $5\tau = 70\,000\text{ s}$. Condition que semble bien vérifier la courbe 2, ce qui confirme bien notre choix.

Q12. On cherche finalement le temps au bout duquel le plongeur équipé d'une combinaison atteindra une température $T_h = 35 + 273 = 308\text{ K}$.

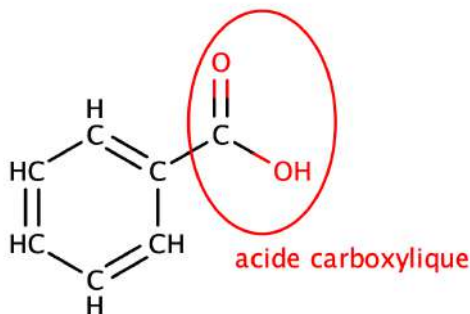
Par lecture graphique, on lit que cette température sera atteinte en une durée $t_h = 1800\text{ s} = 30\text{ minutes}$. Le plongeur ne pourra donc pas, dans le cadre de ce modèle, mener à bout son exploration de 60 minutes sans souffrir d'hypothermie.

À noter cependant que ce modèle considère uniquement le plongeur immobile, et ne prend pas en compte la hausse de température due à l'effort fourni par ce dernier pour nager.

Exercice A — Synthèse d'un conservateur

1. Étude de la réaction n° 1 (Cannizzaro)

Q1. On donne la formule semi-développée de l'acide benzoïque et on identifie le groupe caractéristique et sa famille fonctionnelle :

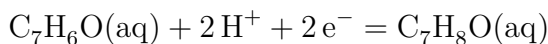


Q2. On dessine le diagramme de prédominance du couple acide-base de l'acide benzoïque :



On comprend alors bien qu'en milieu très basique pour la réaction numéro 1 (présence d'ions HO^-), le produit obtenu soit l'ion benzoate.

Q3. On écrit la demi-équation électronique entre le benzaldéhyde et l'alcool benzylique :



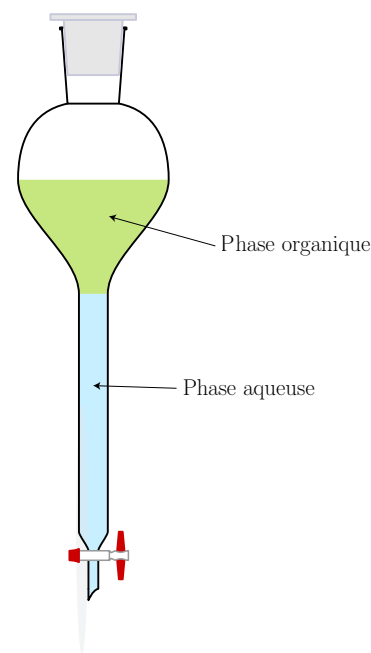
On remarque alors que l'espèce oxydante est le benzaldéhyde, tandis que l'alcool benzylique est l'espèce réductrice.

2. Étude du protocole expérimental

Q4. On identifie les natures des différentes étapes du protocole :

- 1) correspond à une transformation chimique (ajout de réactifs, agitation) ;
- 2) est une séparation (éther + ampoule à décanter) ;
- 3) est une transformation chimique (ajout d'acide chlorhydrique, agitation) ;
- 4) est à nouveau une séparation (filtrage sur Büchner) ;
- 5) permet de purifier le produit obtenu (recristallisation) ;
- Finalement, 6) est une analyse du produit obtenu (CCM).

- Q5.** La vitesse de formation du produit synthétisé pourrait être optimisée en menant la réaction sous chauffage à reflux : cela permettrait d'augmenter la vitesse de réaction en chauffant le milieu réactionnel, sans pour autant perdre de la matière par évaporation.
- Q6.** On sépare les phases liquides avec de l'éther diéthylique dans une ampoule à décanter. La densité de l'éther étant plus faible que celle de l'eau, l'ampoule à décanter aura l'allure ci-contre :



L'ion benzoate, comme espèce ionique, étant fortement soluble dans l'eau (solvant polaire protique), il se trouvera dans la phase aqueuse. Au contraire, l'alcool benzylique de solubilité très grande dans l'éther se trouvera majoritairement dans la phase organique.

- Q7.** On place la phase aqueuse (contenant l'ion benzoate) dans un bain d'eau glacée puis on acidifie le milieu. On observe alors la formation d'acide benzoïque, qui sera alors solide car ayant une température de fusion bien supérieure à la température de l'eau glacée ($T_f = 122,3^\circ\text{C}$).
- Q8.** La CCM laisse apparaître, à la révélation, une marque pour le produit synthétisé correspondant à l'acide benzoïque commercial. Ce résultat permet de confirmer que la réaction a bien été concluante.
- Q9.** On cherche à calculer le rendement de la réaction. Pour cela, nous allons commencer par dresser un tableau d'avancement.

Cependant, il est utile, avant de débiter les calculs, de remarquer que le produit final (*i.e.* l'acide benzoïque) est obtenu par la réaction n° 2 entre l'ion benzoate et un acide (introduit en excès). Aussi, on tire aisément de cette équation que la quantité de matière finale en acide benzoïque est égale à la quantité de matière d'ion benzoate obtenu par la réaction n° 1.

Le tableau d'avancement étudié sera donc celui de la réaction n° 1 :

mol	OH^-	+	$2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	+	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$
E.I.	excès		$n_{al,i}$		0		0
E.F.	excès		0		$\xi_m = n_{al,i}/2$		$\xi_m = n_{al,i}/2$

On remarque alors que la quantité de matière théorique d'ion benzoate à l'état final vaut :

$$n_{th} = n_{al,i}/2 = \frac{\rho_{al}V_0}{2M(al)}$$

D'où,

$$n_{th} = \frac{1,05 \times 5,0}{2 \times 106} = 0,03 \text{ mol}$$

On calcule donc le rendement, défini par :

$$\boxed{\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{th}} = \frac{m}{n_{th}M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)}}$$

Et sachant que la masse de produit en fin de synthèse est $m = 1,1$ g, on a :

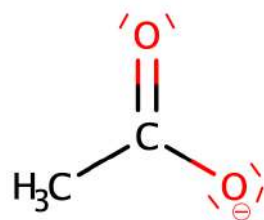
$$\eta = \frac{1,1}{0,03 \times 122} = 0,30$$

Le rendement de la synthèse est donc de $\eta = 30\%$, ce qui reste convenable pour une synthèse organique en deux étapes.

Exercice B — Nettoyage des plaques de cuisson

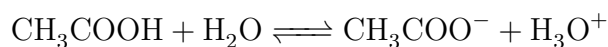
1. Étude des quelques propriétés acido-basiques de l'acide éthanoïque

Q1. On donne le schéma de Lewis de l'ion éthanoate :



Q2. Le vinaigre ménager est à $\text{pH} = 2,2 < \text{pK}_{\text{aCH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-}$, ce qui signifie que l'espèce majoritaire dans le vinaigre ménager est l'acide éthanoïque.

Q3. Entre l'acide éthanoïque et l'eau, on observe la réaction :



Q4. À l'équilibre, on a la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

Or, en notant τ le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ il vient :

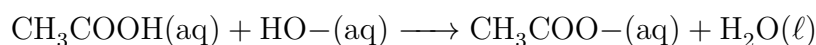
$$\begin{aligned} \text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} + \log(\tau) &\implies \log(\tau) = \text{pH} - \text{pK}_{\text{a}} \\ &\implies \boxed{\tau = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}}}} \end{aligned}$$

D'où, $\tau = 10^{3,5-4,76} = 10^{-1,26} = 0,06$

Le taux d'avancement final est bien de l'ordre de 6 %, ce qui permet aisément de vérifier que l'acide éthanoïque est un acide faible dans l'eau.

2. Dosage par titrage du vinaigre ménager 14°

Q5. L'équation support du titrage du vinaigre par la soude est la suivante :



Q6. On souhaite déterminer graphiquement le volume V_E versé à l'équivalence. Pour cela, on dispose de deux méthodes :

- on identifie méticuleusement le point d'inflexion de la courbe de titrage, et on lit son abscisse ;

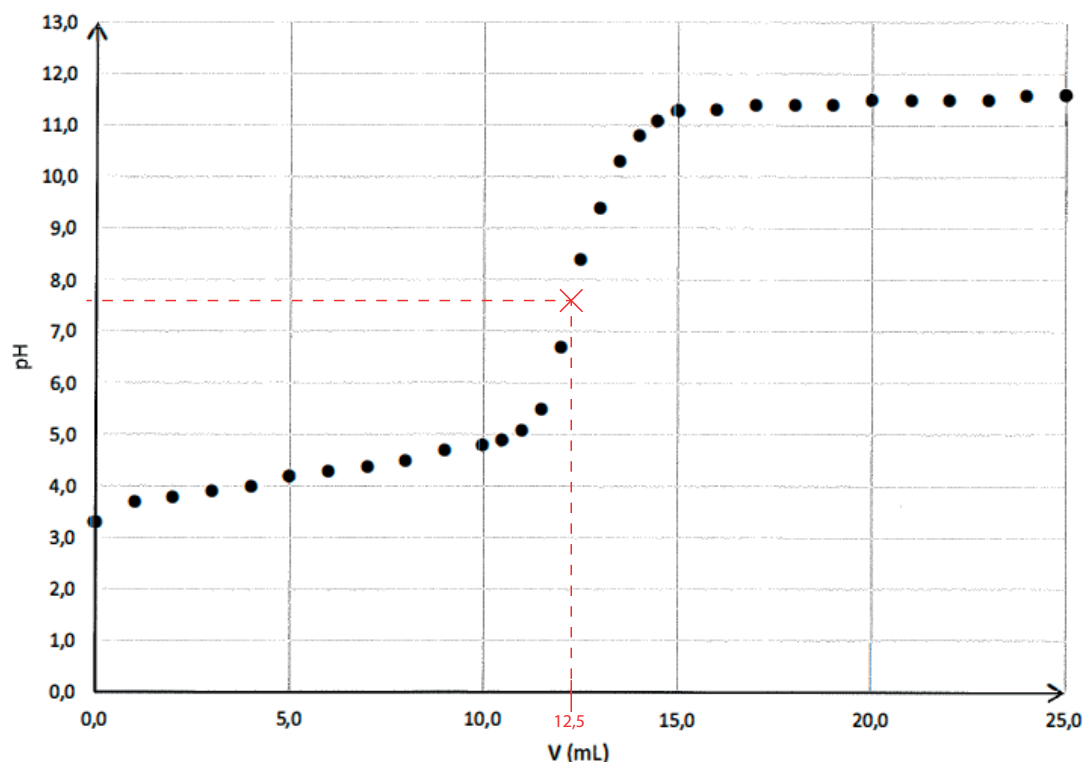


FIGURE 1 – Détermination de l'équivalence

- on sait qu'à la demi-équivalence (volume versé $V = V_E/2$) on a $\text{pH} = \text{pK}a_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ¹, donc on repère le point de la courbe de titrage correspondant et on lit le volume versé.

En exploitant la première solution, on détermine graphiquement $V_E = 12,5 \text{ mL}$.

Q7. À l'équivalence, la solution a un pH égal à 7,5. Un indicateur coloré pertinent aurait donc été le rouge de crésol, de zone de virage 7,8 – 8,8.

Q8. À l'équivalence, on a :

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1}$$

Ou, en concentrations et volumes :

$$C_0 V_0 = c V_E \implies C_0 = \boxed{C_0 = \frac{c V_E}{V_0}}$$

Or, le vinaigre a été dilué 100 fois pour réaliser le titrage. La concentration réelle en acide éthanóïque dans le vinaigre ménager est donc $C = 100C_0$. Ou, en masse :

$$C_m = C M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100C_0 M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100 \frac{c V_E}{V_0} M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Vient alors le titre massique en acide éthanóïque :

$$\boxed{\%_m = \frac{100 \frac{c V_E}{V_0} M(\text{CH}_3\text{COOH})}{\rho}}$$

1. la démonstration est laissée au lecteur

D'où,

$$\%_m = \frac{100 \times \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 12,5}{10} \times 60}{1,0 \times 10^3} = 0,15$$

Le titre massique du vinaigre ménager vaut donc $\%_m = 15\%$, ce qui est plutôt proche de la valeur par le fabricant. L'indication donnée est donc correcte.

3. Étude cinétique

Q9. À $t = 30$ s, on lit $V(\text{CO}_2) = 138$ mL.

La quantité de matière de dioxyde de carbone formé est donc :

$$n = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{138 \times 10^{-3}}{24,2} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On reporte alors ce point sur le graphique donné en annexe.

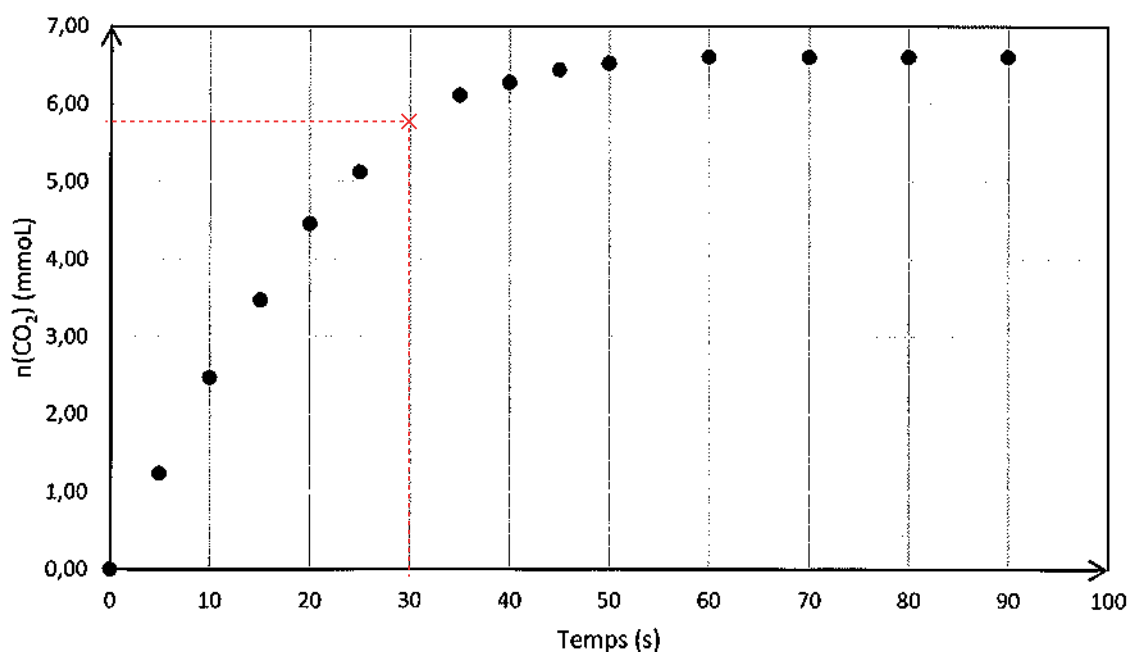


FIGURE 2 – Report du point calculé sur la courbe tracée

Q10. Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire à l'apparition de la moitié de la quantité finale d'un produit.

Par lecture graphique, on trouve donc $t_{1/2} = 13$ s.

Au vu de l'utilisation de cette réaction comme procédé de nettoyage d'une plaque de cuisson, la rapidité de cette dernière est bienvenue : on se voit mal attendre plusieurs heures dans sa cuisine que la réaction se fasse pour nettoyer les plaques de cuisson !

Exercice C — Étude de colorants dans une boisson

Q1. Pour un cocktail contenant un volume V de boisson, on a une masse de sucre :

$$m = C_m V = 367 \times 3 \times 10^{-2} = 11,01 \text{ g}$$

Ce qui correspond à un peu plus de deux morceaux de sucre, on comprend donc qu'il faut éviter d'en abuser !

Q2. On cherche à déterminer la couleur en solution de chaque colorant.

- Le colorant E102 a un maximum d'absorption à $\lambda = 420 \text{ nm}$. Il apparaîtra donc, si on se fie à l'étoile chromatique, jaune.
- Le colorant E131, lui, absorbe de manière maximale à $\lambda = 630 \text{ nm}$, et apparaîtra donc bleu-vert.
- Finalement, le colorant E133 présente un maximum d'absorption à $\lambda = 595 \text{ nm}$, et apparaîtra donc bleu-violet.

Q3. La boisson étudiée présente majoritairement les pics d'absorption à $\lambda = 420 \text{ nm}$ et $\lambda = 630 \text{ nm}$. Et comme l'absorbance d'une solution est la somme des absorbances des espèces colorées la constituant, on peut conclure que les colorants majoritaires dans la boisson étudiée sont les colorants E102 et E131.

Q4. On choisit, pour doser le colorant E102, une longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$. Ce choix s'explique par les courbes obtenues depuis les solutions étalon : travailler à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance de la solution entraîne des valeurs d'absorbance trop fortes pour les étalons S_1 et S_2 ; dans ces conditions on « écraserait » le spectre, en ayant une étendue de valeurs trop forte et perdant la précision de la mesure.

Q5. Pour préparer la solution diluée de boisson, il faut :

- une pipette jaugée pour prélever un volume donné de S_0 avec précision ;
- une fiole jaugée (de volume calculé en fonction du volume prélevé de S_0 et le facteur de dilution souhaité) ;
- de l'eau distillée pour diluer S_0 ;
- un bouchon pour la fiole jaugée ;
- une poire à pipeter ;

Q6. Les spectres d'absorbance des 5 solutions étalons permet de construire un tableau de valeurs pour $A = f(C)$:

$C (\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	8,0	5,5	4,0	2,5	1,0
A	0,70	0,45	0,32	0,22	0,10
$A/C (\times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,09	0,09	0,08	0,09	0,1

On remarque alors que le rapport $\frac{A}{C}$ est proche pour toutes les solutions, et il est donc possible, d'approximer :

$$A = 8910C$$

Permettant d'affirmer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour une solution de E102.

Q7. On souhaite finalement déterminer la masse de colorant E102 dans un verre de cocktail. Pour cela, on commence par déterminer la concentration massique en colorant dans la solution S, grâce au spectre d'absorbance fourni et le résultat de l'étalonnage.

On a, pour une solution de E102, la loi de Beer-Lambert :

$$A = 8000C \implies C = \frac{A}{8910}$$

Ou, en concentration massique :

$$C_m = CM = \frac{A \cdot M}{8910}$$

La solution S étant diluée 4 fois, on a pour cette dernière la concentration massique :

$$C'_m = 4C_m = \frac{A \cdot M}{2227,5}$$

Et finalement, en masse pour un verre de cocktail :

$$m = C'_m \cdot V = \frac{A \cdot M \cdot V}{2227,5}$$

Graphiquement, pour la solution S diluée 4 fois, on mesure $A = 0,3$ à la longueur d'onde $\lambda' = 450 \text{ nm}$.

Il vient donc :

$$m = \frac{0,3 \times 534 \times 3,0 \times 10^{-2}}{2227,5} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Un verre de cocktail contient donc une masse $m = 2,1 \text{ mg}$ de colorant E102. Valeur qui est relativement loin de la DJA, il est donc possible de boire un verre de cocktail sans se trop soucier de sa concentration en colorant E102.

* *
*