

Physique-chimie

Baccalauréat général 2026 — épreuve de spécialité

Métropole, mardi 16 juin 2026 (26-PYCJ1ME1)

Corrigé

Trois exercices

Exercice 1

Sujet — Étude d'un lave-linge — 11 points

La maîtrise de la durée des différentes étapes du cycle de lavage d'un lave-linge permet de garantir un nettoyage efficace tout en préservant les vêtements. Chaque phase – lavage, rinçage, essorage – est ainsi optimisée, en fonction du type de linge, en termes de consommation d'eau, d'énergie consommée et de durabilité de la machine.

L'objectif de cet exercice est d'étudier les premières phases du fonctionnement d'un lave-linge, le remplissage de la cuve et le chauffage de l'eau, lors de tests effectués en l'absence de linge.

1. Remplissage de la cuve Le lave-linge peut être assimilé à un tambour tournant dans une cuve de forme cubique et de côté a . Pour réguler le niveau d'eau dans la cuve d'un lave-linge, un pressostat mesure la pression de l'air dans une chambre de compression cylindrique reliée au bas de la cuve : lorsque le niveau d'eau monte dans la cuve, une partie de cette eau entre dans la chambre de compression et l'air enfermé à l'intérieur est comprimé. Quand la pression atteint une valeur seuil, le pressostat envoie un signal et interrompt le remplissage. Dans cette partie, on s'intéresse à un test de la machine : le pressostat est alors réglé pour permettre le remplissage de la moitié de la cuve.

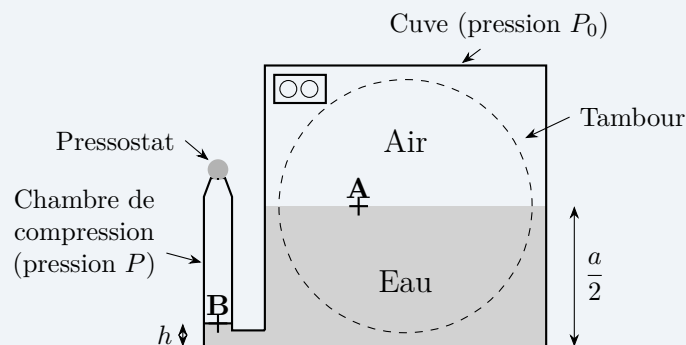


Figure 1. Schéma de la cuve et du pressostat d'un lave-linge

Données :

- volume d'un cylindre de rayon R et de hauteur H : $V = \pi \cdot R^2 \cdot H$;
- intensité de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- paramètres associés au lave-linge étudié :
 - la cuve est un cube de côté $a = 60,0 \text{ cm}$ et de volume $V_c = a^3$;
 - la chambre de compression est assimilée à un cylindre de rayon $r = 3,0 \text{ cm}$;
 - la pression de l'air dans la cuve reste constamment égale à la pression atmosphérique $P_0 = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$;

- durant le remplissage, l'air et l'eau sont supposés à la même température $\theta_0 = 20\text{ °C}$;
- le débit volumique D_v d'arrivée d'eau dans le lave-linge vaut $12 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Q1. Exprimer la durée Δt_1 permettant de remplir à moitié la cuve en fonction du débit volumique de l'eau D_v et de la longueur a du côté du cube. Calculer numériquement Δt_1 , exprimé en minutes.

La quantité d'air présente dans la chambre de compression reste constante, ainsi que sa température. Avant le remplissage, l'air occupe un volume $V_0 = 0,50 \text{ L}$ et la pression dans le pressostat est telle que $P = P_0$. Après le remplissage, la hauteur d'eau dans la chambre de compression est $h = 5,0 \text{ mm}$ et la pression dans le pressostat est telle que $P = P_2$. On considère que l'air se comporte comme un gaz parfait.

Q2. Justifier que la pression augmente dans la chambre de compression lors du remplissage.

Q3. Exprimer le volume V_2 occupé par l'air dans la chambre de compression à l'arrêt du remplissage, en fonction de V_0 , r et h .

Q4. Exprimer P_2 en fonction des données, puis montrer que la surpression $\Delta P = P_2 - P_0$ entre la pression qui a provoqué l'arrêt du remplissage et la pression initiale, peut s'écrire :

$$\Delta P = P_0 \times \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h}{V_0 - \pi \cdot r^2 \cdot h}$$

On rappelle que, dans les conditions du test, la hauteur d'eau dans la chambre de compression est $h = 5,0 \text{ mm}$.

Q5. Calculer la valeur de la surpression ΔP lors du test dans lequel le remplissage s'arrête lorsque la machine est à moitié remplie. Commenter la valeur obtenue par rapport à celle d'un cycle normal hors test, pour lequel $\Delta P = 150 \text{ Pa}$.

On rappelle la loi fondamentale de la statique des fluides : dans un fluide incompressible au repos de masse volumique ρ , la pression P à l'altitude z , $P(z)$, vérifie la relation $P(z) + \rho \cdot g \cdot z = \text{constante}$.

Q6. Retrouver la valeur de la surpression ΔP lors du test à l'aide de la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée entre les points A et B de la figure 1.

Lorsque la machine n'est plus en phase de test mais en fonctionnement normal et sans linge, la surpression ΔP vaut 150 Pa . On considère alors que la hauteur d'eau dans la chambre de compression, h , est négligeable devant la hauteur d'eau dans la cuve.

Q7. Déterminer le volume d'eau contenu dans la cuve en fonctionnement normal et sans linge.

2. Durée de temporisation La minuterie d'un lave-linge utilise des circuits électroniques pour activer et désactiver les différentes fonctions du lave-linge. Il est nécessaire d'ajouter une durée de temporisation entre deux étapes d'un cycle pour laisser le temps à la machine de se stabiliser, éviter les chocs mécaniques et garantir que chaque phase démarre dans de bonnes conditions.

L'objectif de cette partie est d'étudier une modélisation simple d'un temporisateur de lave-linge à l'aide du montage de la figure 2.

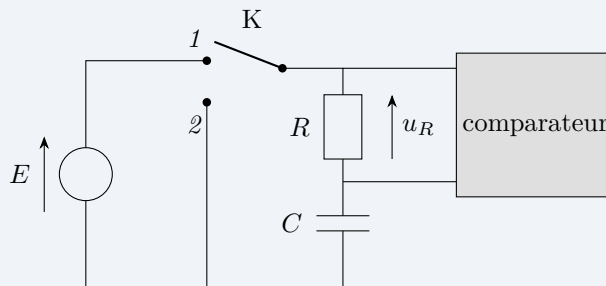


Figure 2. Schéma du montage modélisant un temporisateur

Le montage est constitué :

- d'un générateur de tension idéal de force électromotrice $E = 4,5 \text{ V}$;
- d'un conducteur ohmique de résistance R ;
- d'un condensateur de capacité C ;
- d'un interrupteur K ayant deux positions : position 1 pour la charge du condensateur et position 2 pour la décharge du condensateur ;
- d'un comparateur configuré pour envoyer un signal mettant fin à la temporisation à l'instant t_{seuil} pour lequel la tension u_R aux bornes de la résistance atteint un tiers de la tension d'alimentation :

$$u_R(t_{\text{seuil}}) = \frac{E}{3}$$

On admet que le comparateur ne perturbe pas le fonctionnement du circuit. Celui-ci peut donc être étudié comme si le comparateur était absent.

À l'instant initial ($t = 0$), le condensateur étant déchargé, on place l'interrupteur K en position 1.

Q8. Montrer que l'équation différentielle donnant les variations de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur en fonction du temps est de la forme :

$$u_C(t) + R \cdot C \cdot \frac{du_C}{dt}(t) = E$$

Les solutions de l'équation différentielle précédente sont des fonctions du temps de la forme $u_C(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$, avec $\tau = R \cdot C$.

Q9. Déterminer l'expression de la constante A dans la situation étudiée.

Q10. En déduire que l'expression de la tension aux bornes du conducteur ohmique au cours du temps est $u_R(t) = E \cdot e^{-t/\tau}$.

Q11. Montrer que la date de fin de temporisation t_{seuil} , date à laquelle le comparateur envoie un signal, s'exprime comme $t_{\text{seuil}} = \tau \cdot \ln 3$.

La durée de temporisation, notée Δt_2 , est définie par $\Delta t_2 = t_{\text{seuil}}$. Pour étudier expérimentalement cette durée de temporisation, on réalise au laboratoire le circuit précédent en remplaçant le comparateur par un système d'acquisition. On souhaite obtenir une durée de temporisation Δt_2 voisine de 30 s. On utilise un condensateur de capacité $C = 4,70 \text{ mF}$ alimenté par un générateur de tension $E = 4,5 \text{ V}$. On dispose par ailleurs de plusieurs conducteurs ohmiques de résistances $R_1 = 470 \text{ } \Omega$, $R_2 = 5,0 \text{ k}\Omega$ et $R_3 = 100 \text{ k}\Omega$.

Q12. Parmi les valeurs proposées, déterminer la valeur de la résistance du conducteur ohmique à utiliser pour obtenir une durée de temporisation voisine de celle souhaitée.

On réalise le circuit électrique avec la valeur de la résistance trouvée à la question **Q12**. On charge le condensateur et on bascule l'interrupteur en position 2, puis on suit l'évolution de la tension aux bornes de la résistance lors de la décharge. Le graphique correspondant est présenté sur la figure 3.

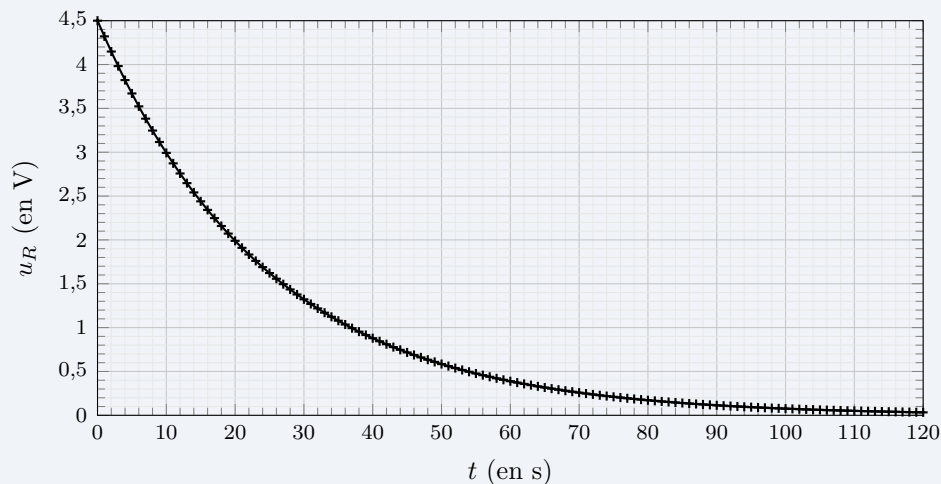


Figure 3. Évolution de la tension $u_R(t)$ aux bornes de la résistance en fonction du temps

Q13. Déterminer graphiquement la valeur initiale $u_R(t = 0)$ de la tension aux bornes du conducteur ohmique après avoir basculé l'interrupteur en position 2 et vérifier qu'elle est en accord avec la valeur de $u_R(t = 0)$ obtenue en appliquant la loi des mailles.

Q14. Déterminer, à l'aide du graphique de la figure 3, la valeur expérimentale τ_{exp} de la constante de temps du circuit RC. Commenter.

3. Chauffage de l'eau Après le remplissage de la cuve et un temps de temporisation, l'eau est chauffée par une résistance électrique, appelée thermoplongeur, parcourue par un courant électrique. On s'intéresse, dans cette partie, au chauffage de l'eau contenue dans la cuve, de la température ambiante $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$ jusqu'à la température $\theta_f = 30^\circ\text{C}$.

Afin de modéliser les échanges thermiques ayant lieu lors du chauffage, on considère que :

- la cuve est isolée thermiquement du milieu extérieur ;
- la température de l'eau est uniforme.

Données :

- volume d'eau dans la cuve : $V_{\text{eau}} = 5,7 \text{ L}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- puissance électrique fournie au thermoplongeur : $P_{\text{él}} = 2 \text{ kW}$, supposée constante.

Q15. Nommer les trois modes possibles de transferts thermiques et indiquer celui qui peut être négligé lors du chauffage de l'eau.

Q16. Montrer que la valeur du transfert thermique Q nécessaire pour chauffer l'eau de θ_0 à θ_f est d'environ 0,24 MJ.

On fait l'hypothèse que la puissance électrique fournie au thermoplongeur est intégralement transmise à l'eau sous la forme d'un flux thermique Φ de valeur constante : $P_{\text{él}} = \Phi$.

Q17. Calculer la durée nécessaire de fonctionnement du thermoplongeur Δt_3 , en minutes, pour que l'eau contenue dans la cuve passe de la température $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$ à la température $\theta_f = 30^\circ\text{C}$.

On peut modéliser le flux thermique Φ du thermoplongeur vers l'eau par la relation $\Phi = h_c \cdot S \cdot (\theta_{\text{thermo}} - \theta_{\text{eau}})$, avec :

- h_c : coefficient de transfert thermique entre le thermoplongeur et l'eau ;
- S : surface du thermoplongeur ;
- θ_{thermo} et θ_{eau} : températures respectives du thermoplongeur et de l'eau.

Données :

- coefficients de transfert thermique typiques entre le thermoplongeur et l'eau :
 - sans brassage de l'eau : $h_{c,0} = 1,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$;
 - avec brassage de l'eau : $h'_{c,0} = 4,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$;
- surface de contact thermoplongeur-eau : $S = 0,020 \text{ m}^2$.

Q18. Déterminer les températures du thermoplongeur avec et sans brassage de l'eau quand l'eau a atteint la température θ_f .

Lors de l'utilisation du lave-linge, une mince couche de tartre peut se déposer sur le thermoplongeur. Afin d'étudier son impact sur le chauffage, une modélisation plus poussée simule l'évolution de la température de l'eau et du thermoplongeur en fonction du temps de chauffage. La modélisation est réalisée en considérant un brassage efficace de l'eau. Les résultats de cette modélisation sont donnés en figures 4 et 5 ci-dessous.

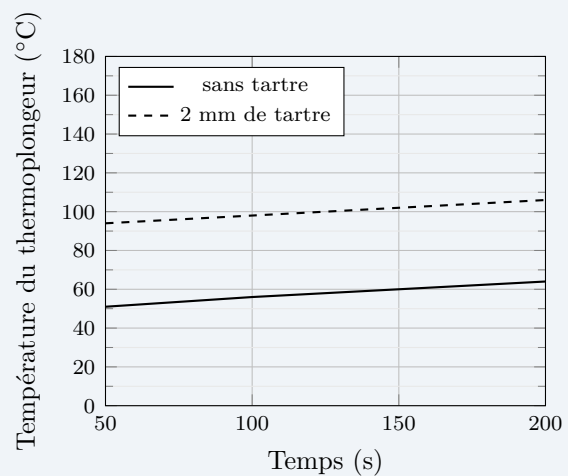
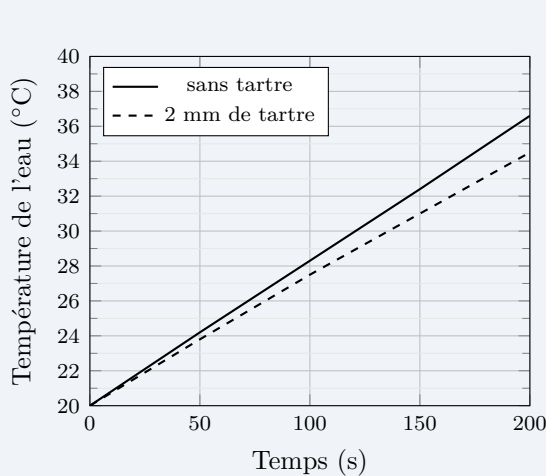


Figure 4. Simulation de la température de l'eau pendant le chauffage Figure 5. Simulation de la température du thermoplongeur pendant le chauffage

D'après Pezzin A., Giansetti M., Ferri A., Comsol Conference Proceedings, 2013

(Sur le sujet original, la graduation 50 s de l'axe des temps de la figure 4 est imprimée « 20 » : coquille corrigée ici.)

Q19. En utilisant les figures 4 et 5, déterminer la durée nécessaire au chauffage de l'eau dans le cas où il n'y a pas de tartre sur le thermoplongeur et en déduire la température atteinte par le thermoplongeur à la fin du chauffage. Comparer à la valeur obtenue à la question **Q18**.

L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) recommande de détartrer régulièrement son lave-linge pour éviter une surconsommation énergétique.

Q20. En utilisant la figure 4, montrer que la présence de tartre sur le thermoplongeur augmente la consommation énergétique d'environ 15 % lors du cycle de chauffage de l'eau, par rapport à une situation où le tartre est absent.

Corrigé

1. Remplissage de la cuve Q1. Le débit volumique est le volume d'eau qui entre par unité de temps : $D_v = \frac{V}{\Delta t}$. Remplir la moitié de la cuve demande le volume $V = \frac{V_c}{2} = \frac{a^3}{2}$, d'où

$$\Delta t_1 = \frac{a^3}{2 D_v} = \frac{(0,600)^3}{2 \times 12 \times 10^{-3}} = \frac{0,216}{0,024} = 9,0 \text{ min.}$$

Ce que le correcteur attend : a en mètres ($60,0 \text{ cm} = 0,600 \text{ m}$) pour être cohérent avec le débit en $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; le résultat sort directement en minutes. Neuf minutes pour 108 L, c'est l'ordre de grandeur d'un robinet bien ouvert.

Q2. L'air de la chambre de compression est enfermé : sa quantité de matière n et sa température T sont constantes. Il est assimilé à un gaz parfait, donc $PV = nRT$ est constant (loi de Boyle-Mariotte). Pendant le remplissage, l'eau qui monte dans la chambre réduit le volume V offert à l'air ; à produit PV constant, la pression P augmente.

Q3. L'eau occupe dans la chambre cylindrique un cylindre de rayon r et de hauteur h , de volume $\pi r^2 h$. L'air occupe le reste :

$$V_2 = V_0 - \pi \cdot r^2 \cdot h.$$

Q4. Loi de Boyle-Mariotte entre l'état initial (P_0, V_0) et l'état final (P_2, V_2) : $P_0 V_0 = P_2 V_2$, soit

$$P_2 = \frac{P_0 V_0}{V_2} = \frac{P_0 V_0}{V_0 - \pi r^2 h}.$$

Alors

$$\Delta P = P_2 - P_0 = P_0 \left(\frac{V_0}{V_0 - \pi r^2 h} - 1 \right) = P_0 \frac{V_0 - (V_0 - \pi r^2 h)}{V_0 - \pi r^2 h} = P_0 \times \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h}{V_0 - \pi \cdot r^2 \cdot h}.$$

Q5. Calculons le volume d'eau entré dans la chambre, en litres pour rester cohérent avec $V_0 = 0,50 \text{ L}$: $r = 3,0 \text{ cm}$, $h = 0,50 \text{ cm}$, donc $\pi r^2 h = \pi \times (3,0)^2 \times 0,50 = 14,1 \text{ cm}^3 = 1,41 \times 10^{-2} \text{ L}$.

$$\Delta P = 1,01 \times 10^5 \times \frac{1,41 \times 10^{-2}}{0,50 - 1,41 \times 10^{-2}} = 1,01 \times 10^5 \times \frac{1,41 \times 10^{-2}}{0,486} = 2,9 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

La surpression du test (2,9 kPa) est environ vingt fois plus grande que celle d'un cycle normal (150 Pa) : le test remplit la cuve à moitié, soit 30 cm d'eau, alors qu'un cycle normal n'en met que quelques centimètres (question Q7). Le seuil du pressostat a donc été fortement relevé pour le test ; en fonctionnement normal la petite hauteur d'eau suffit à déclencher l'arrêt.

Q6. L'eau est au repos et relie le point A (surface libre dans la cuve) au point B (surface libre dans la chambre) : la loi fondamentale de la statique des fluides s'applique entre A et B, en prenant l'altitude z à partir du fond de la cuve. En A, l'eau est au contact de l'air de la cuve : $P_A = P_0$ et $z_A = \frac{a}{2}$. En B, l'eau est au contact de l'air comprimé de la chambre : $P_B = P_2$ et $z_B = h$. Ainsi

$$P_A + \rho g z_A = P_B + \rho g z_B \quad \Rightarrow \quad \Delta P = P_2 - P_0 = \rho g \left(\frac{a}{2} - h \right).$$

$$\Delta P = 1,0 \times 10^3 \times 9,81 \times (0,300 - 0,0050) = 2,9 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

On retrouve la valeur de la question Q5 : la surpression de l'air comprimé équilibre exactement la colonne d'eau de hauteur $a/2 - h$ qui sépare les deux surfaces libres.

Q7. En fonctionnement normal, $\Delta P = 150 \text{ Pa}$ et h est négligeable : la relation de la question Q6 devient $\Delta P = \rho g H$, où H est la hauteur d'eau dans la cuve :

$$H = \frac{\Delta P}{\rho g} = \frac{150}{1,0 \times 10^3 \times 9,81} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ m} = 1,5 \text{ cm}.$$

Le volume d'eau est celui d'un pavé de base a^2 et de hauteur H :

$$V = a^2 H = (0,600)^2 \times 1,53 \times 10^{-2} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 5,5 \text{ L}.$$

Cette valeur est cohérente avec le volume $V_{\text{eau}} = 5,7 \text{ L}$ utilisé dans la partie 3 (l'écart vient des arrondis et de h négligé) : sans linge, la machine se contente de quelques litres.

2. Durée de temporisation Q8. Interrupteur en position 1 : le circuit est la maille générateur – conducteur ohmique – condensateur, parcourue par le courant i (convention récepteur pour R et C). Loi des mailles : $E = u_R + u_C$. Loi d'Ohm : $u_R = Ri$. Pour le condensateur, $q = Cu_C$ et $i = \frac{dq}{dt} = C \frac{du_C}{dt}$. En reportant,

$$E = RC \frac{du_C}{dt} + u_C \quad \text{soit} \quad u_C(t) + R \cdot C \cdot \frac{du_C}{dt}(t) = E.$$

Q9. On reporte $u_C(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$ dans l'équation différentielle. Sa dérivée est $\frac{du_C}{dt} = \frac{A}{\tau} e^{-t/\tau}$, et avec $\tau = RC$:

$$u_C + RC \frac{du_C}{dt} = A - A e^{-t/\tau} + A e^{-t/\tau} = A.$$

L'équation impose donc $A = E$. On le retrouve en régime permanent : quand $t \rightarrow +\infty$, le courant s'annule, $u_R = 0$ et $u_C \rightarrow A$, or la loi des mailles donne alors $u_C = E$. La condition initiale $u_C(0) = A(1 - 1) = 0$ est bien celle d'un condensateur déchargé. Finalement $u_C(t) = E(1 - e^{-t/\tau})$.

Q10. D'après la loi des mailles, $u_R = E - u_C$, donc

$$u_R(t) = E - E(1 - e^{-t/\tau}) = E \cdot e^{-t/\tau}.$$

À $t = 0$, $u_R = E$ (tout le courant initial E/R traverse le conducteur ohmique) ; puis u_R décroît vers 0 à mesure que le condensateur se charge.

Q11. Le comparateur agit quand $u_R(t_{\text{seuil}}) = \frac{E}{3}$:

$$E e^{-t_{\text{seuil}}/\tau} = \frac{E}{3} \implies e^{-t_{\text{seuil}}/\tau} = \frac{1}{3} \implies -\frac{t_{\text{seuil}}}{\tau} = \ln \frac{1}{3} = -\ln 3 \implies t_{\text{seuil}} = \tau \cdot \ln 3.$$

Q12. On veut $\Delta t_2 = t_{\text{seuil}} = RC \ln 3 \approx 30 \text{ s}$, soit

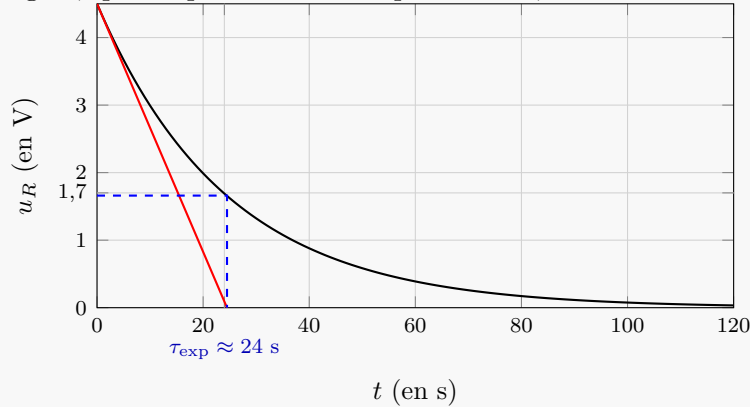
$$R = \frac{\Delta t_2}{C \ln 3} = \frac{30}{4,70 \times 10^{-3} \times \ln 3} = 5,8 \times 10^3 \Omega = 5,8 \text{ k}\Omega.$$

La valeur la plus proche est $R_2 = 5,0 \text{ k}\Omega$. Vérification avec les trois résistances proposées : $R_1 C \ln 3 = 470 \times 4,70 \times 10^{-3} \times 1,10 = 2,4 \text{ s}$ (trop court), $R_2 C \ln 3 = 5,0 \times 10^3 \times 4,70 \times 10^{-3} \times 1,10 = 26 \text{ s}$ (voisin de 30 s), $R_3 C \ln 3 = 1,0 \times 10^5 \times 4,70 \times 10^{-3} \times 1,10 = 5,2 \times 10^2 \text{ s}$, soit près de neuf minutes (beaucoup trop long). On retient R_2 .

Q13. Sur la figure 3, la courbe part de l'ordonnée $u_R(0) = 4,5 \text{ V}$.

Par le calcul : en position 2, la maille ne contient plus que le conducteur ohmique et le condensateur, et la loi des mailles s'écrit $u_R + u_C = 0$, soit $u_R = -u_C$. La tension aux bornes d'un condensateur est une fonction continue du temps : juste après le basculement, le condensateur, chargé, impose encore $u_C(0) = E = 4,5 \text{ V}$. Avec l'orientation de u_R portée sur la figure 2 (celle de la charge), on obtient $u_R(0) = -u_C(0) = -E = -4,5 \text{ V}$: la valeur absolue $|u_R(0)| = E = 4,5 \text{ V}$ est bien celle lue sur le graphique. *Ce que le correcteur attend* : la continuité de u_C et la loi des mailles de la décharge ; le signe de u_R dépend de l'orientation choisie pour la voie d'acquisition (le courant de décharge traverse R en sens inverse de la charge, et le système d'acquisition a été branché dans ce sens), ce qui explique que la courbe soit tracée positive. Pendant la décharge, $|u_R(t)| = u_C(t) = E e^{-t/\tau}$: la courbe de la figure 3 décrit aussi bien l'une que l'autre.

Q14. Lors de la décharge, $u_R(t) = E e^{-t/\tau}$: à $t = \tau$, $u_R = E e^{-1} \approx 0,37 E = 0,37 \times 4,5 = 1,7 \text{ V}$. Sur la figure 3, la courbe atteint 1,7 V à l'abscisse $t \approx 24 \text{ s}$ (lecture entre 23 et 25 s) : $\tau_{\text{exp}} \approx 24 \text{ s}$. La tangente à l'origine, qui coupe l'axe des temps en $t = \tau$, donne la même valeur.



Commentaire : la valeur attendue est $\tau = R_2 C = 5,0 \times 10^3 \times 4,70 \times 10^{-3} = 23,5 \text{ s} \approx 24 \text{ s}$: l'expérience confirme le modèle à mieux de 5 %. La temporisation obtenue vaut $\Delta t_2 = \tau_{\text{exp}} \ln 3 \approx 24 \times 1,10 = 26 \text{ s}$, un peu inférieure aux 30 s visées, comme prévu avec $R_2 = 5,0 \text{ k}\Omega$ au lieu des 5,8 kΩ idéaux.

3. Chauffage de l'eau Q15. Les trois modes de transfert thermique sont la **conduction** (de proche en proche dans la matière, sans déplacement macroscopique : du thermoplongeur vers l'eau à son contact), la **convection** (transport par le mouvement d'ensemble d'un fluide : l'eau chauffée, moins dense, monte et brasse la cuve) et le **rayonnement** (ondes électromagnétiques, sans support matériel). Le thermoplongeur reste à une température modérée (quelques dizaines de degrés au-dessus de l'eau, question Q18) et il est immergé : le **rayonnement** est négligeable devant la conduction et la convection.

Q16. Système : l'eau de la cuve, phase condensée. Le transfert thermique reçu pour élever sa température de θ_0 à θ_f est $Q = m c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0)$ avec $m = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \times 5,7 \times 10^{-3} = 5,7 \text{ kg}$:

$$Q = 5,7 \times 4,18 \times 10^3 \times (30 - 20) = 2,4 \times 10^5 \text{ J} = 0,24 \text{ MJ}.$$

Ce que le correcteur attend : V en m^3 ($5,7 \text{ L} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) et un écart de température identique en kelvins et en degrés Celsius ($\Delta\theta = 10 \text{ K}$).

Q17. Le flux thermique est l'énergie transférée par unité de temps : $\Phi = \frac{Q}{\Delta t_3}$, et $\Phi = P_{\text{él}} = 2 \times 10^3 \text{ W}$. D'où

$$\Delta t_3 = \frac{Q}{P_{\text{él}}} = \frac{2,38 \times 10^5}{2 \times 10^3} = 1,2 \times 10^2 \text{ s} \approx 2,0 \text{ min}.$$

Un thermoplongeur de 2 kW chauffe 5,7 L de 10 °C en deux minutes : ordre de grandeur d'une bouilloire.

Q18. Quand l'eau est à θ_f , le flux est toujours $\Phi = P_{\text{él}}$, donc $\theta_{\text{thermo}} = \theta_{\text{eau}} + \frac{\Phi}{h_c S}$.

— Sans brassage ($h_{c,0} = 1,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) : $\theta_{\text{thermo}} = 30 + \frac{2 \times 10^3}{1,0 \times 10^3 \times 0,020} = 30 + 100 = 130 \text{ °C}$.

— Avec brassage ($h'_{c,0} = 4,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) : $\theta_{\text{thermo}} = 30 + \frac{2 \times 10^3}{4,0 \times 10^3 \times 0,020} = 30 + 25 = 55 \text{ °C}$.

Le brassage, en multipliant par quatre le coefficient de transfert, divise par quatre l'écart de température nécessaire pour évacuer les 2 kW : le thermoplongeur chauffe beaucoup moins, ce qui limite l'entartrage et l'usure.

Q19. Sur la figure 4, la courbe « sans tartre » atteint 30 °C à $t \approx 120$ s : la durée de chauffage est d'environ 120 s, en accord avec $\Delta t_3 = 1,2 \times 10^2$ s (question Q17). Sur la figure 5, à $t = 120$ s, la courbe « sans tartre » indique $\theta_{\text{thermo}} \approx 57$ °C (lecture entre 55 et 58 °C). Cette valeur est très proche des 55 °C calculés à la question Q18 avec brassage, ce qui est cohérent : la modélisation est faite avec un brassage efficace. La valeur sans brassage (130 °C) est, elle, très éloignée.

Q20. Sur la figure 4, la courbe « 2 mm de tartre » atteint 30 °C à $t \approx 138$ s (lecture entre 135 et 140 s), contre 120 s sans tartre. La puissance électrique P_{el} étant constante, l'énergie consommée est proportionnelle à la durée de chauffage : $\mathcal{E} = P_{\text{el}} \Delta t$. Le rapport des consommations vaut

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{tartre}}}{\mathcal{E}_{\text{sans}}} = \frac{\Delta t_{\text{tartre}}}{\Delta t_{\text{sans}}} = \frac{138}{120} = 1,15,$$

soit une surconsommation d'environ 15 % ($1,15 \times 120 = 138$ s). Le tartre, mauvais conducteur thermique, ralentit le transfert vers l'eau (le thermoplongeur monte à près de 100 °C sur la figure 5) et allonge le chauffage, d'où la recommandation de l'ADEME de détartrer régulièrement.

Exercice 2

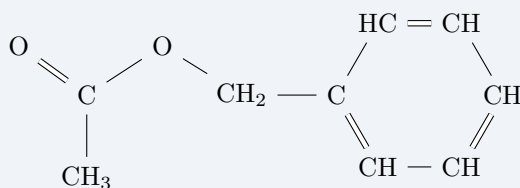
Sujet — L'odeur de jasmin — 4 points

L'huile essentielle de jasmin est extraite de la fleur de jasmin. Cette dernière contient plusieurs espèces chimiques dont l'éthanoate de benzyle.

L'extraction de cette huile essentielle est difficile et coûteuse. Pour diminuer les prix des produits de consommation comme les désodorisants, les industriels synthétisent des espèces, comme l'éthanoate de benzyle, dont l'odeur est proche de celle de l'huile essentielle de jasmin. L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique et le rendement d'une transformation conduisant à la formation de l'éthanoate de benzyle.

Données :

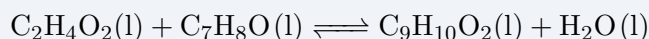
— formule semi-développée de l'éthanoate de benzyle :



— propriétés physico-chimiques de différentes espèces chimiques :

Espèce chimique	Acide éthanóïque	Alcool benzylique	Éthanoate de benzyle
Formule brute	$C_2H_4O_2$	C_7H_8O	$C_9H_{10}O_2$
Masse volumique à 25 °C ($g \cdot mL^{-1}$)	1,05	1,04	1,05
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	60,1	108	150

L'éthanoate de benzyle est synthétisé à partir d'acide éthanóïque et d'alcool benzylique. Cette transformation peut être modélisée par une réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



Q1. Recopier la formule semi-développée de l'éthanoate de benzyle, entourer son groupe caractéristique et indiquer la famille fonctionnelle associée.

On étudie l'évolution de la quantité de matière d'éthanoate de benzyle au cours de sa synthèse en fonction du temps. Pour cela on réalise le protocole expérimental décrit ci-dessous :

— **étape A** : dans un bécher, préparer un mélange composé de 75 % en volume d'alcool benzylique et 25 % en volume d'acide éthanóïque, ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur de la réaction). Agiter et déclencher un chronomètre ;

- **étape B** : introduire un volume $V = 2,0$ mL de ce mélange dans 8 tubes à essai différents. Fixer un réfrigérant à air et placer ces tubes dans un bain thermostaté ;
- **étape C** : pour 8 dates différentes, verser le contenu d'un tube à essai dans un bécher contenant de l'eau distillée glacée ;
- **étape D** : doser l'acide éthanoïque présent dans chacun des béchers par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient les résultats suivants :

Tube à essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Date t du dosage en minute	2,0	5,5	10,5	15	20	30	40	60
Quantité de matière d'acide éthanoïque en mmol	6,1	4,1	3,6	3,3	3,2	3,1	3,0	2,9

Q2. Identifier le rôle de l'étape C du protocole.

Q3. Établir que la relation entre la quantité de matière initiale de l'acide éthanoïque $n_{0,ac}$ et les quantités de matière $n_{EB}(t)$ d'éthanoate de benzyle et $n_{ac}(t)$ d'acide éthanoïque prises à la date t , s'écrit :

$$n_{ac}(t) = n_{0,ac} - n_{EB}(t)$$

Le tracé du graphique représentant l'évolution de la quantité de matière d'éthanoate de benzyle au cours du temps est réalisé à l'aide du programme écrit en langage Python dont un extrait est donné en figure 1. Le résultat du programme complet est présenté en **ANNEXE A1 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

```

6  #quantité de matière d'acide éthanoïque présent dans le tube à essai à t = 0,
   ↪  en mol
7  n_0ac = 0.0087
8
9  #liste du temps en minute
10 t=[0,2,5.5,10.5,15,20,30,40,60]
11
12 #liste de la quantité de matière n_ac de l'acide éthanoïque au cours du temps
13 n_ac=[0.0087,0.0061,0.0041,0.0036,0.0033,0.0032,0.0031,0.0030,0.0029]
14
15 n_EB = zeros(9, float) #indique que 9 valeurs de n_EB seront calculées
16
17 for i in range(0,9):
18     n_EB[i]=

```

Figure 1. Extrait du programme

Q4. Retrouver par un calcul la valeur `n_0ac` donnée à la ligne 7 du programme.

Q5. Recopier et compléter la ligne 18 du programme sur la copie.

On étudie le temps de demi-réaction à l'aide de la courbe donnée en **ANNEXE A1 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q6. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Estimer sa valeur à l'aide de la courbe donnée en **ANNEXE A1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, en expliquant la méthode utilisée.

On étudie l'évolution de la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de benzyle au cours du temps.

Q7. Exprimer la vitesse volumique v_{EB} d'apparition de l'éthanoate de benzyle en fonction du volume V et de $\frac{dn_{EB}}{dt}$.

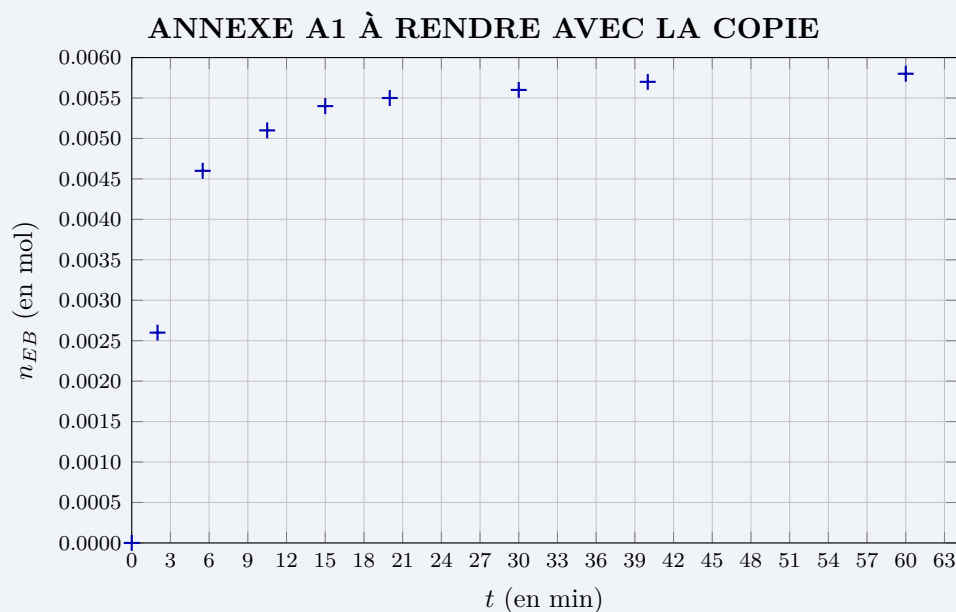
Q8. À l'aide d'un tracé sur la courbe donnée en **ANNEXE A1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, estimer la valeur de la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de benzyle à l'instant initial ($t = 0$).

À la date $t = 20$ minutes, la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de benzyle est estimée à $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Q9. Identifier un facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de benzyle.

On admet que, dans les conditions de la synthèse, l'alcool benzylique a été introduit en excès. Le rendement de cette synthèse est de 67 %.

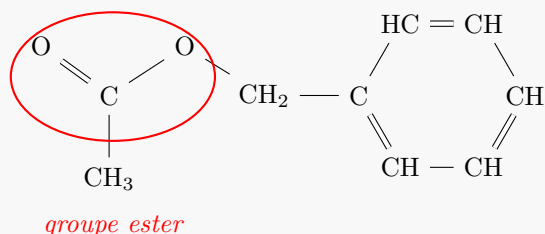
Q10. Proposer une modification du protocole expérimental permettant d'optimiser ce rendement.



Évolution de la quantité de matière d'éthanoate de benzyle produit au cours du temps

Corrigé

Q1. Le groupe caractéristique de l'éthanoate de benzyle est le groupe **ester** $-\text{COO}-$ (un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène et par une simple liaison à un second atome d'oxygène, lui-même lié à un carbone) : c'est le motif $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ entouré ci-dessous. La molécule appartient à la famille des **esters** ($\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ avec $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R}' = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, le groupe benzyle, d'où le nom éthanoate de benzyle).



Q2. L'étape C est une **trempe** : verser le contenu du tube dans de l'eau glacée abaisse brutalement la température et dilue fortement le mélange. Ce sont deux facteurs cinétiques abaissés en même temps : la réaction est pratiquement stoppée, et la quantité d'acide éthanoïque

dosée ensuite (étape D) est bien celle qui restait à la date t choisie, non celle qui subsisterait après un dosage pendant lequel la synthèse aurait continué.

Q3. Dressons le tableau d'avancement de la synthèse, en notant $n_{0,al}$ la quantité initiale d'alcool benzylique et $x(t)$ l'avancement à la date t :

Équation	$C_2H_4O_2$	+ C_7H_8O	$\rightleftharpoons C_9H_{10}O_2$	+ H_2O
État initial ($x = 0$)	$n_{0,ac}$	$n_{0,al}$	0	0
À la date t	$n_{0,ac} - x(t)$	$n_{0,al} - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : à la date t , la quantité d'ester formé est $n_{EB}(t) = x(t)$ et la quantité d'acide restant est $n_{ac}(t) = n_{0,ac} - x(t)$. En éliminant $x(t)$:

$$n_{ac}(t) = n_{0,ac} - n_{EB}(t).$$

Q4. Chaque tube contient $V = 2,0$ mL de mélange, dont 25 % en volume d'acide éthanoïque : $V_{ac} = 0,25 \times 2,0 = 0,50$ mL. La masse d'acide est $m_{ac} = \rho_{ac} V_{ac} = 1,05 \times 0,50 = 0,525$ g, d'où

$$n_{0,ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{\rho_{ac} V_{ac}}{M_{ac}} = \frac{1,05 \times 0,50}{60,1} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,0087 \text{ mol}.$$

C'est bien la valeur de la ligne 7. Vérification par le tableau des résultats : à $t = 60$ min, $n_{ac} + n_{EB} = 2,9 + 5,8 = 8,7$ mmol. Au passage, l'alcool benzylique est bien en excès : $n_{0,al} = \frac{1,04 \times 1,5}{108} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} > n_{0,ac}$.

Q5. D'après la question Q3, $n_{EB}(t) = n_{0,ac} - n_{ac}(t)$, à appliquer à chaque indice i de la liste :

18 `n_EB[i] = n_0ac - n_ac[i]`

Q6. Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$. Ici $n_{EB} = x$, et la valeur finale se lit sur le palier de l'annexe A1 : $n_{EB,f} \approx 5,8 \times 10^{-3}$ mol (dernier point, à 60 min). On cherche donc l'abscisse pour laquelle $n_{EB} = \frac{5,8 \times 10^{-3}}{2} = 2,9 \times 10^{-3}$ mol. Méthode : on trace l'horizontale $n_{EB} = 2,9 \times 10^{-3}$ mol, on repère son intersection avec la courbe lissée passant par les points et on projette sur l'axe des temps. Le point à $t = 2,0$ min ($2,6 \times 10^{-3}$ mol) est juste en dessous, celui à 5,5 min ($4,6 \times 10^{-3}$ mol) nettement au-dessus : on lit

$$t_{1/2} \approx 2,5 \text{ min}$$

(toute lecture entre 2 et 3 min est acceptable : la transformation est rapide au début, puis ralentit fortement).

Q7. La vitesse volumique d'apparition de l'ester est la dérivée de sa concentration $[EB] = \frac{n_{EB}}{V}$ par rapport au temps, le volume V du tube étant constant :

$$v_{EB} = \frac{d[EB]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{EB}}{dt}.$$

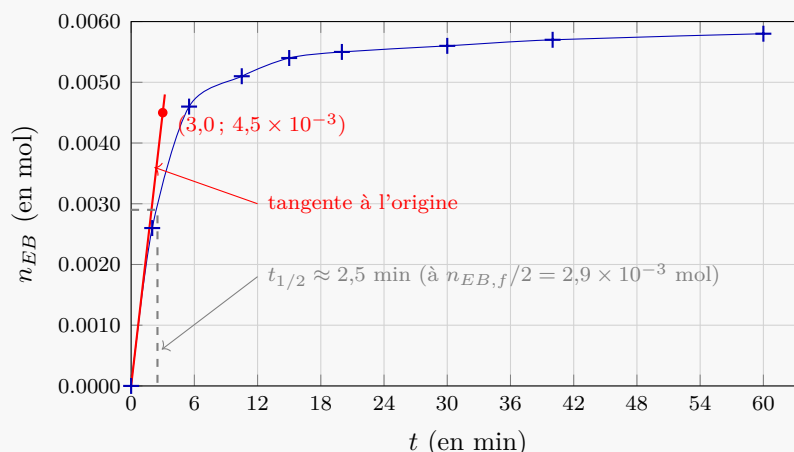
Q8. $\frac{dn_{EB}}{dt}$ à $t = 0$ est le coefficient directeur de la tangente à l'origine de la courbe $n_{EB} = f(t)$. Cette tangente part du point (0 ; 0) et reste au-dessus de la courbe, concave : elle passe par exemple par le point (3,0 min ; $4,5 \times 10^{-3}$ mol) (tracé ci-dessous), d'où

$$\left. \frac{dn_{EB}}{dt} \right|_{t=0} \approx \frac{4,5 \times 10^{-3} - 0}{3,0 - 0} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1},$$

puis

$$v_{EB}(0) = \frac{1}{V} \left. \frac{dn_{EB}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} \approx 0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Ce que le correcteur attend : le volume $V = 2,0 \text{ mL} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ (sinon le résultat est mille fois trop petit) et une tangente, non la corde joignant les deux premiers points (qui sous-estime la pente). Toute valeur comprise entre $0,6$ et $0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ est acceptable.



Q9. La vitesse passe de $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à $t = 0$ à $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à $t = 20 \text{ min}$, soit cent fois moins. Le facteur cinétique responsable est la **concentration des réactifs** : au fur et à mesure que l'acide éthanoïque (réactif limitant) est consommé, sa concentration diminue, les chocs efficaces entre entités sont moins fréquents et la vitesse chute. La température, autre facteur cinétique, n'est pas en cause : les tubes sont dans un bain thermostaté.

Q10. L'estérification est une transformation **non totale** : elle conduit à un état d'équilibre (double flèche de l'équation), ce qui explique un rendement limité à 67 % même avec l'alcool en excès ; le catalyseur (acide sulfurique) et le chauffage n'accélèrent que l'atteinte de cet équilibre sans le déplacer. Pour augmenter le rendement, il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct, par exemple en **éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation** : remplacer les tubes à réfrigérant à air par un montage de distillation (ou un appareil de Dean-Stark) qui extrait l'eau, produit le plus volatil du mélange ; le quotient de réaction reste alors inférieur à K et le système continue d'évoluer vers l'ester. On peut aussi augmenter encore l'excès d'alcool benzylique (réactif le moins coûteux), ou remplacer l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque, dont la réaction avec l'alcool est totale.

Exercice 3

Sujet — Coloration de la laine — 5 points

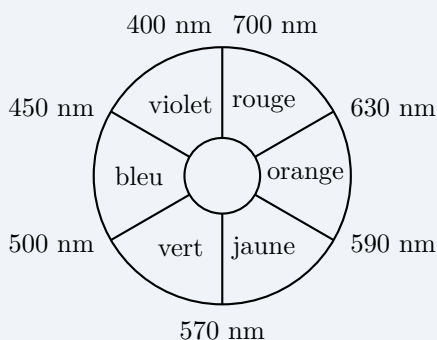
Les premières traces d'utilisation de la laine à usage vestimentaire remontent à plus de 12 000 ans et les premières teintures de la laine apparaissent il y a plus de 5 000 ans.

Les objectifs de cet exercice sont d'étudier la synthèse d'un colorant ainsi que les conditions nécessaires à sa fixation dans la structure de la laine.

1. Synthèse d'un « colorant acide » Certains colorants utilisés pour teindre la laine sont appelés « colorants acides » car leur fixation est optimisée par un bain de teinture acide. On s'intéresse ici à la synthèse de l'un d'entre eux, largement utilisé dans l'industrie textile.

Données :

- masse molaire de l'acide sulfanilique : $M(\text{acide sulfanilique}) = 173,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse molaire du β -naphtol : $M(\beta\text{-naphtol}) = 144,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse molaire du colorant : $M(\text{colorant}) = 328,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- cercle chromatique :



Le mécanisme de la synthèse du colorant débute par les étapes présentées dans le mécanisme réactionnel fourni en **ANNEXE A2 À RENDRE AVEC LA COPIE**, mettant en jeu l'acide nitreux de formule HNO_2 .

Q1. Définir un intermédiaire réactionnel.

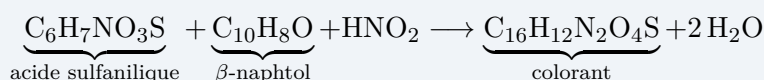
Q2. Souligner les deux intermédiaires réactionnels présents dans les étapes du mécanisme réactionnel de la synthèse, fournies en **ANNEXE A2 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q3. Identifier les sites donneur et accepteur d'électrons dans l'étape 1 en justifiant votre réponse sur la copie.

Q4. Dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques pour chacune des étapes du mécanisme sur l'**ANNEXE A2 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

On réalise la synthèse du colorant en faisant réagir 0,87 g d'acide sulfanilique et 0,72 g de β -naphtol avec un excès d'acide nitreux. La transformation est modélisée par l'équation de

réaction (l'acide sulfanilique est l'acide 4-aminobenzènesulfonique $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, le β -naphtol le naphthalén-2-ol $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{OH}$, et le colorant, de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, relie les deux cycles par un pont azoïque $-\text{N}=\text{N}-$ en position voisine du groupe $-\text{OH}$ du naphtol) :



Expérimentalement, on obtient une masse $m = 1,53$ g de colorant.

Q5. Déterminer, en justifiant, la masse maximale de colorant qui aurait pu être obtenue.

Q6. Déterminer le rendement de cette synthèse.

Après la synthèse, on réalise le spectre d'absorption du produit obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Ce spectre est présenté ci-dessous :

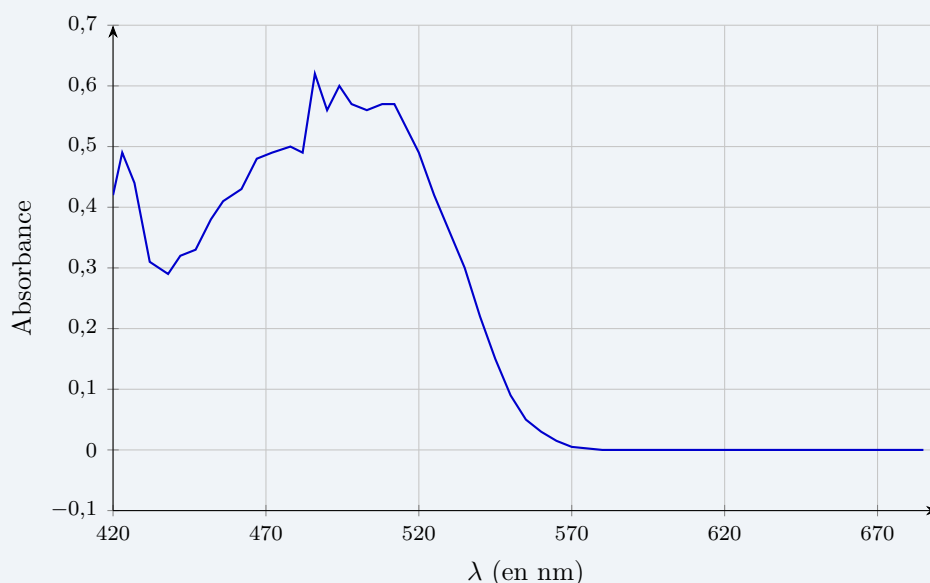


Figure 2. Spectre d'absorption d'une solution du colorant synthétisé

Q7. En utilisant le spectre ci-dessus, déterminer la couleur de ce colorant.

2. Étude du bain de teinture Pour une fixation optimale du colorant, on abaisse le pH du bain de teinture en utilisant de l'acide citrique ou du vinaigre.

Les vinaigres sont des solutions aqueuses contenant de l'acide éthanóique (ou acide acétique), de formule CH_3COOH . On se propose, dans cette partie, de doser du vinaigre commercial étiqueté à 8°, ce qui correspond à une concentration attendue en acide éthanóique $C_0 = 1,360 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de vinaigre dilué dix fois par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence V_E est déterminé grâce au virage du bleu de thymol.

On réalise le titrage douze fois, les mesures des volumes V_E obtenus à l'équivalence sont fournies dans le tableau ci-dessous, ainsi que la concentration C en acide éthanóique du vinaigre commercial qui en est déduite :

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_E (mL)	13,50	13,70	13,70	13,65	13,70	13,60	13,65	13,60	13,75	13,50	13,60	13,50
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,350	1,370	1,370	1,365	1,370	1,360	1,365	1,360	1,375	1,350	1,360	1,350

Q8. Démontrer comment obtenir la valeur de la concentration C en acide éthanóique pour le titrage N°1 à partir de la mesure de V_{E1} .

Q9. Parmi les valeurs suivantes, choisir et recopier sur la copie la valeur moyenne C_{moy} et l'écart-type σ de la série de mesures :

Moyenne C_{moy} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,9155	1,3750	1,3621
Écart-type σ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,009	0,237	1,370

On rappelle que, si un opérateur calcule la valeur moyenne de n mesures effectuées dans les mêmes conditions, l'incertitude-type $u(C_{\text{moy}})$ associée à cette valeur moyenne est donnée par l'expression suivante :

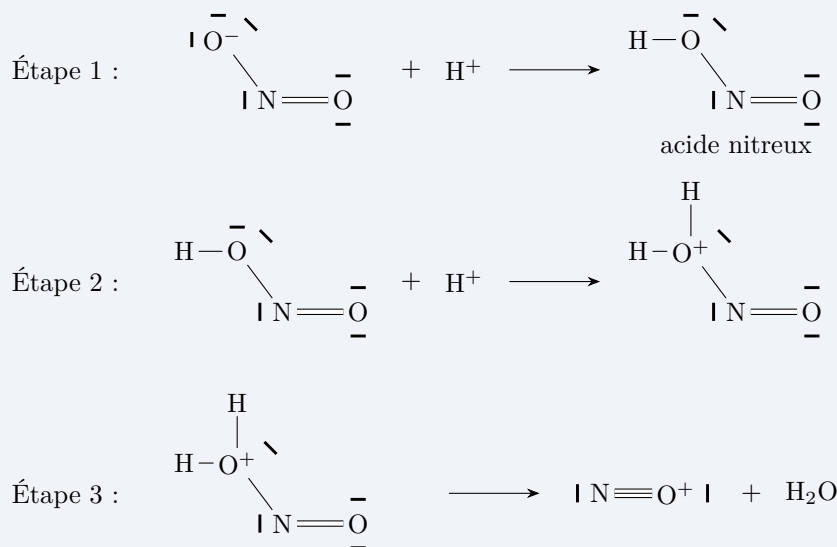
$$u(C_{\text{moy}}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Q10. Montrer que l'incertitude-type associée à C_{moy} , exprimée avec un chiffre significatif, vaut $u(C_{\text{moy}}) = 0,003 \text{ mol/L}$. Écrire la valeur expérimentale de la concentration avec le nombre de chiffres significatifs adapté.

Pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$ l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

Q11. Conclure sur l'accord entre la concentration en acide éthanoïque figurant sur l'étiquette et celle trouvée expérimentalement.

ANNEXE A2 À RENDRE AVEC LA COPIE



Corrigé

1. Synthèse d'un « colorant acide » **Q1.** Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique formée au cours d'un acte élémentaire du mécanisme puis consommée dans un acte élémentaire ultérieur : il n'apparaît ni parmi les réactifs ni parmi les produits de l'équation de la réaction (le bilan), et sa durée de vie est en général très courte.

Q2. Dans les trois étapes de l'annexe A2, deux espèces sont produites par une étape puis consommées par la suivante :

- l'**acide nitreux** $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$, formé à l'étape 1 et consommé à l'étape 2 ;
- l'**acide nitreux protoné** $\text{H}_2\text{O}^+-\text{N}=\text{O}$ (ion nitrosacidium), formé à l'étape 2 et consommé à l'étape 3.

Ce sont les deux intermédiaires réactionnels à souligner (ils sont soulignés sur le schéma de la question Q4). L'ion nitrosyle $\text{N} \equiv \text{O}^+$ produit à l'étape 3 réagira ensuite avec l'acide sulfanilique : il serait lui aussi un intermédiaire du mécanisme complet, mais il n'est que produit dans les étapes fournies.

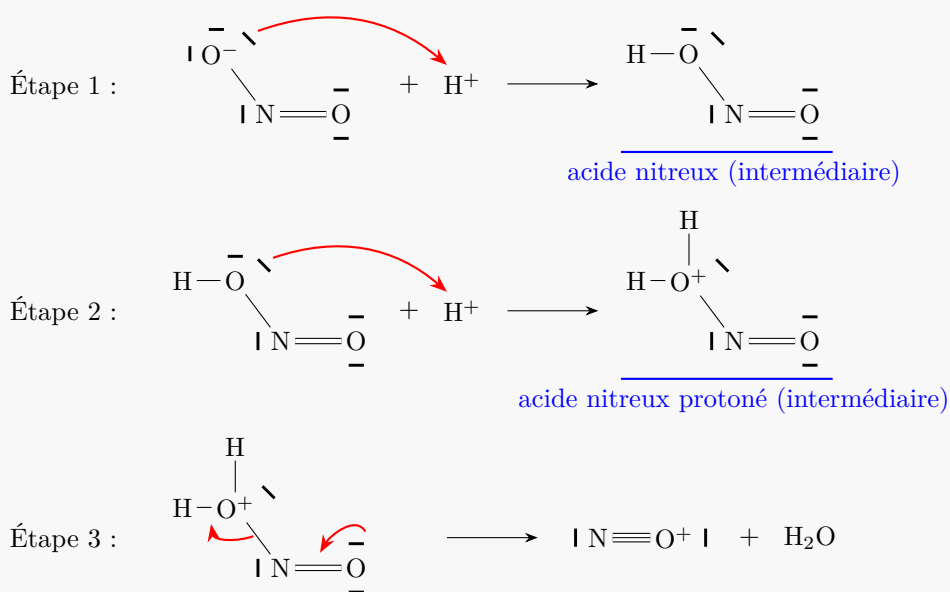
Q3. Étape 1 : l'ion nitrite NO_2^- réagit avec l'ion hydrogène H^+ .

- Le **site donneur** de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène porteur de la charge négative de l'ion nitrite : il est riche en électrons (trois doublets non liants et une charge $-$). C'est l'un de ses doublets non liants qui forme la nouvelle liaison $\text{O}-\text{H}$.
- Le **site accepteur** de doublet d'électrons est l'ion H^+ : il porte une charge positive et ne possède aucun électron (lacune électronique) ; il est pauvre en électrons.

Une flèche courbe part toujours du site riche en électrons vers le site pauvre.

Q4. Les transferts électroniques sont représentés ci-dessous (flèches rouges) :

- **Étape 1** : une flèche part d'un doublet non liant de l'atome O^- de l'ion nitrite et pointe vers H^+ : formation de la liaison $\text{O}-\text{H}$ de l'acide nitreux. L'oxygène perd sa charge négative.
- **Étape 2** : une flèche part d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène du groupe OH de l'acide nitreux et pointe vers H^+ : formation d'une seconde liaison $\text{O}-\text{H}$; cet oxygène, désormais lié trois fois, porte la charge positive.
- **Étape 3** : deux flèches. La première part du doublet liant de la liaison $\text{N}-\text{O}$ (oxygène porteur des deux hydrogènes) et pointe vers cet atome d'oxygène : la liaison se rompt, le doublet devient non liant et une molécule d'eau H_2O part. La seconde part d'un doublet non liant de l'oxygène terminal et pointe vers la liaison $\text{N}=\text{O}$, qui devient triple : on obtient l'ion nitrosyle $\text{N}\equiv\text{O}^+$, la charge positive étant portée par l'oxygène. Les atomes et la charge globale (+1) sont conservés.



Q5. Quantités de matière initiales des deux réactifs dont on connaît la masse :

$$n(\text{acide sulfanilique}) = \frac{m}{M} = \frac{0,87}{173,2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n(\beta\text{-naphtol}) = \frac{m}{M} = \frac{0,72}{144,2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

L'acide nitreux est en excès. D'après l'équation, l'acide sulfanilique, le β -naphtol et le colorant ont tous le nombre stœchiométrique 1 : les deux réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques** (aux arrondis près, $5,02 \times 10^{-3}$ et $4,99 \times 10^{-3}$ mol : le β -naphtol est très légèrement limitant). Tableau d'avancement, en mol :

Équation	ac. sulfanilique	+ β -naphtol	+ HNO_2	$\rightarrow$ colorant	+ $2\text{H}_2\text{O}$
État initial	$n_0 = 5,0 \times 10^{-3}$	$n_0 = 5,0 \times 10^{-3}$	excès	0	0
État final	$n_0 - x_{\max} \approx 0$	$n_0 - x_{\max} = 0$	excès	$x_{\max}$	$2x_{\max}$

Si la transformation était totale, l'avancement maximal vaudrait $x_{\max} = n(\beta\text{-naphtol}) = 5,0 \times 10^{-3}$ mol, et la quantité maximale de colorant serait $n_{\max} = x_{\max}$. La masse maximale est

$$m_{\max} = n_{\max} M(\text{colorant}) = 5,0 \times 10^{-3} \times 328,3 = 1,64 \text{ g} \approx 1,6 \text{ g}.$$

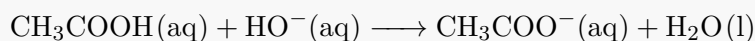
Q6. Le rendement est le rapport de la quantité (ou de la masse) de produit réellement obtenue à la quantité maximale attendue :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\max}} = \frac{m}{m_{\max}} = \frac{1,53}{1,64} = 0,93, \quad \text{soit} \quad \eta = 93 \text{ \%}.$$

Ce que le correcteur attend : garder la valeur non arrondie $m_{\max} = 1,64$ g pour le quotient (avec 1,6 g on trouverait 96 %). Un rendement de 93 % est excellent : les pertes (transferts, filtration, produit resté en solution) sont faibles.

Q7. Sur le spectre de la figure 2, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{\max} \approx 485$ nm (lecture entre 480 et 490 nm), avec une large bande d'absorption entre 440 et 540 nm ; au-delà de 570 nm, la solution n'absorbe plus. La solution absorbe donc essentiellement le **bleu** (450–500 nm sur le cercle chromatique) et un peu de vert. Une solution a la couleur **complémentaire** de celle qu'elle absorbe, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique : l'opposé du bleu est l'orange. Le colorant est **orange** (c'est l'orange II, un colorant azoïque classique de la laine).

2. Étude du bain de teinture **Q8.** La réaction support du titrage est la réaction acide-base, totale et rapide, entre l'acide éthanóïque (espèce titrée) et les ions hydroxyde (espèce titrante) :



À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de cette équation (1 : 1) : $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$. En notant C_{dil} la concentration du vinaigre dilué,

$$C_{\text{dil}} V_A = C_B V_E \quad \Longrightarrow \quad C_{\text{dil}} = \frac{C_B V_E}{V_A}.$$

Le vinaigre a été dilué dix fois, donc la concentration du vinaigre commercial est $C = 10 C_{\text{dil}}$:

$$C = \frac{10 C_B V_{E1}}{V_A} = \frac{10 \times 0,10 \times 13,50}{10,0} = 1,350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

valeur du tableau pour le titrage N°1 (les volumes, exprimés tous deux en mL, se simplifient). *Ce que le correcteur attend :* l'équation support, la relation à l'équivalence et le facteur de dilution 10, oublié dans une copie sur deux.

Q9. Les douze valeurs de C sont comprises entre 1,350 et 1,375 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: la moyenne est nécessairement dans cet intervalle, ce qui exclut 1,9155, et elle ne peut pas être égale à la plus grande valeur 1,3750 (atteinte une seule fois). On retient

$$C_{\text{moy}} = 1,3621 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(calcul direct : la somme des douze valeurs vaut 16,345, et $16,345/12 = 1,3621$). L'écart-type mesure la dispersion des mesures autour de la moyenne ; les écarts à la moyenne sont de l'ordre de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$\sigma = 0,009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(0,237 dépasserait dix fois l'étendue de la série, et 1,370 est une valeur de concentration, non une dispersion).

Q10. Avec $n = 12$ mesures :

$$u(C_{\text{moy}}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,009}{\sqrt{12}} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0,003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

arrondie par excès à un chiffre significatif. On écrit le résultat en arrondissant la valeur mesurée à la même décimale que son incertitude-type (le millième) :

$$C = (1,362 \pm 0,003) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ce que le correcteur attend : une incertitude-type à un seul chiffre significatif, et une valeur mesurée qui ne conserve pas plus de décimales que l'incertitude (1,3621 serait un excès de précision).

Q11. Comparons la valeur mesurée $C = 1,362 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la valeur de référence de l'étiquette $C_0 = 1,360 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\frac{|C - C_0|}{u(C)} = \frac{|1,362 - 1,360|}{0,003} = \frac{0,002}{0,003} = 0,7.$$

Ce quotient est inférieur à 2 : l'écart entre les deux valeurs est plus petit que l'incertitude-type de la mesure, et la valeur de référence est même comprise dans l'intervalle $[1,359 ; 1,365] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration en acide éthanoïque déterminée expérimentalement est **en accord** avec celle annoncée par l'étiquette du vinaigre à 8°.