

CLASSE : Terminale

VOIE : Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h35

EXERCICE 1 : 9 points

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : Oui « type collègue »

EXERCICE 1 Un emballage intelligent au rayon poissonnerie

1. Synthèse du bleu de bromophénol

Q1.

Titre aux étapes du protocole :

- étape n°1 : transformation des réactifs
- étape n°2 : séparation
- étape n°3 : analyse du produit brut
- étape n°4 : analyse du produit brut

Q2.

Les réactifs de la synthèse sont :

Le rouge de phénol

Le perbromure de pyridinium, qui permet de libérer du dibrome Br₂ dans le milieu ;

L'analyse du produit synthétisé brut à l'état final montre :

Une tâche qui est au même niveau que le produit b (perbromure de pyridinium).

Une tâche qui n'est pas au même niveau que le produit a (rouge de phénol).

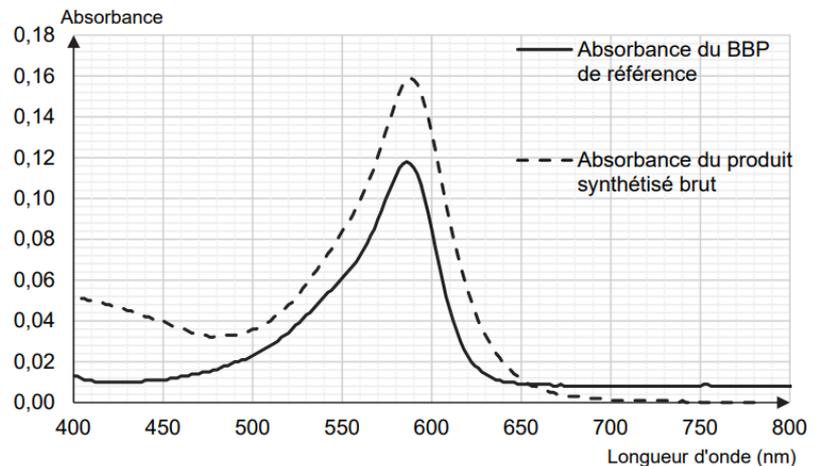
Ainsi, le produit final est un mélange (2 taches verticales) qui contient un des réactifs et une espèce différente de l'autre réactif : une transformation chimique a eu lieu et le produit synthétisé brut n'est pas pur.

Q3.

Les spectres d'absorption proposés du BBP de référence et du produit synthétisé brut ont un même λ_{max} et une forme similaire.

Ainsi, le produit brut contient du BBP.

Remarque : La différence observée entre 400nm et 500 nm vient certainement du fait que le produit n'est pas pur.



Q4.

Autre méthode permettant d'identifier le produit brut :

- Spectroscopie IR

2. Identification du produit synthétisé par une mesure de pK_A

Q5.

$$K_A = \frac{[BH^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[BH_2]_{eq} \times c^0}$$

Q6.

$$K_A = \frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}} \times c^0}\right)$$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}}}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$$

$$\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}}}\right) = \text{pH}$$

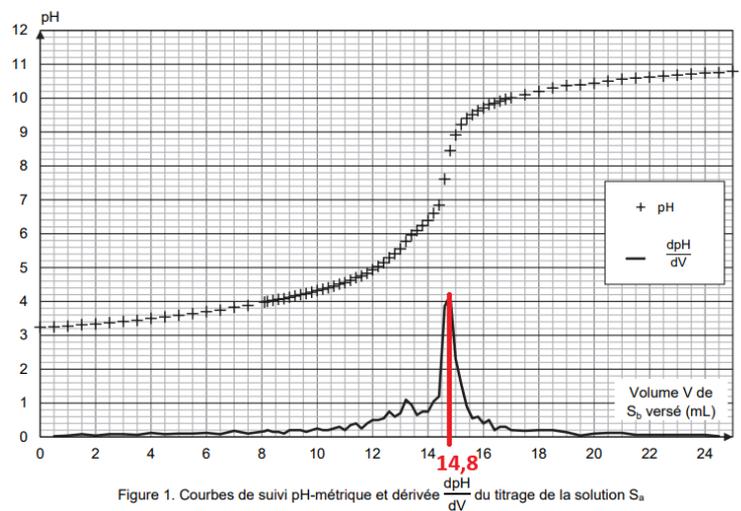
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{eq}}}\right)$$

Q7.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques.

Q8.

On détermine graphiquement le volume à l'équivalence au maximum de la courbe de la dérivée de pH : $V_E = 14,8 \text{ mL}$



Q9.

À la demi-équivalence $V = \frac{V_E}{2}$

La moitié des molécules de BH_2 ont été consommés.

Ainsi :

$$[\text{BH}_2]_{\text{demi eq}} = \frac{[\text{BH}_2]_0}{2}$$

Or pour chaque BH_2 qui réagit, un ion BH^- apparaît.

Ainsi :

$$[\text{BH}^-]_{\text{demi eq}} = \frac{[\text{BH}_2]_0}{2}$$

D'où, à la demi-équivalence :

$$[\text{BH}^-]_{\text{demi eq}} = [\text{BH}_2]_{\text{demi eq}}$$

Q10.

À la demi-équivalence $V = \frac{V_E}{2} = \frac{14,8}{2} = 7,4 \text{ mL}$
Graphiquement, pour $V = 7,4 \text{ mL}$, $pH_{\text{demi eq}} = 3,9$

Or, d'après la relation trouvée à la question Q6 :

$$pH_{\text{demi eq}} = pK_A + \log\left(\frac{[BH^-]_{\text{demi eq}}}{[BH_2]_{\text{demi eq}}}\right)$$

$$pH_{\text{demi eq}} = pK_A + \log(1)$$

$$pH_{\text{demi eq}} = pK_A$$

D'où

$$pK_A = pH_{\text{demi eq}}$$

$$pK_A = 3,9$$

Q11.

D'après les données : pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient :

$$\frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$$

$$\frac{|pK_A - pK_{Aref}|}{u(pK_A)} = \frac{|3,9 - 4,1|}{0,3}$$

$$\frac{|pK_A - pK_{Aref}|}{u(pK_A)} = 0,67$$

$$\frac{|pK_A - pK_{Aref}|}{u(pK_A)} < 2$$

Ainsi, la valeur obtenue à la question Q10 est compatible avec la présence de BBP dans le produit de synthèse purifié.

3. Étude de la couleur de la pastille dans l'emballage intelligent

Q12.

La couleur absorbée correspond à $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$
couleur violet absorbée.

Sa couleur est la couleur complémentaire du violet (couleur opposée sur la cercle chromatique) : le jaune.

Ainsi, la forme acide du BBP est de couleur jaune.

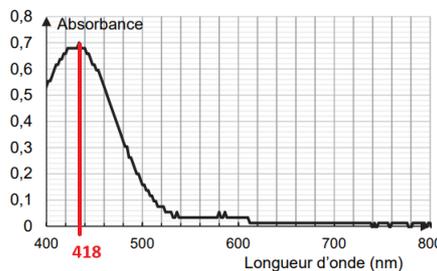


Figure 2. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de BBP de pH = 2,0, contenant majoritairement la forme acide

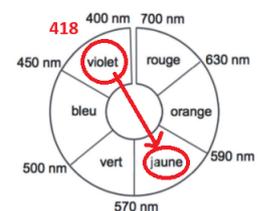


Figure 3. Cercle chromatique

Q13.

Calculons la concentration de la solution commerciale utilisée :

$$c = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{Solution}}}$$

Or

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}}$$

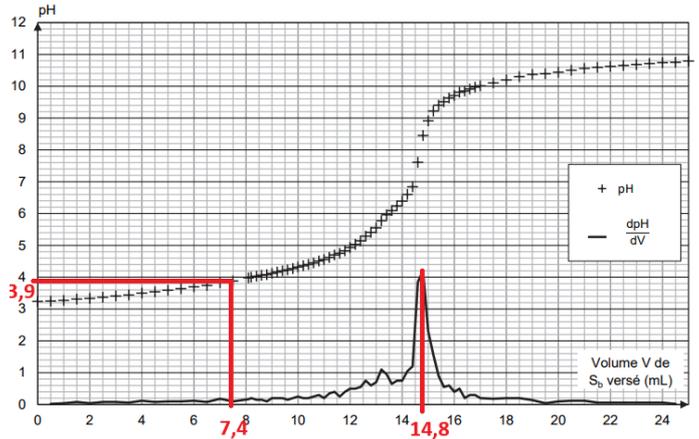


Figure 1. Courbes de suivi pH-métrique et dérivée $\frac{dpH}{dV}$ du titrage de la solution S_a

Ainsi :

$$c = \frac{n_{HCl}}{V_{\text{Solution}}} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl} \times V_{\text{Solution}}}$$

Or le titre massique (pourcentage) est défini par :

$$t_m = \frac{m_{HCl}}{m_{\text{solution}}}$$

D'où

$$m_{HCl} = t_m \times m_{\text{solution}}$$

Ainsi :

$$c = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl} \times V_{\text{Solution}}} = \frac{t_m \times m_{\text{solution}}}{M_{HCl} \times V_{\text{Solution}}}$$

Or

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{Solution}}}$$

Ainsi :

$$c = \frac{t_m \times m_{\text{solution}}}{M_{HCl} \times V_{\text{Solution}}} = \frac{t_m \times \rho_{\text{solution}}}{M_{HCl}}$$

Or

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} = d$$

$$\rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}}$$

Ainsi :

$$c = \frac{t_m \times \rho_{\text{solution}}}{M_{HCl}} = \frac{t_m \times d \times \rho_{\text{eau}}}{M_{HCl}}$$

$$c = \frac{\frac{37}{100} \times 1,18 \times 1,0 \times 10^3}{36,5}$$

$$c = 12 \text{ mol. L}^{-1}$$

Solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{com}} = c$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{com}} = 12 \text{ mol. L}^{-1}$$

Calculons la concentration de la solution commerciale diluée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{diluée}} = c^0 \times 10^{-pH}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{diluée}} = 1,0 \times 10^{-2,0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{diluée}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

Lors d'une dilution, la quantité de matière se conserve :

$$n_{\text{com}} = n_{\text{diluée}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{com}} \times V_{\text{mere}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{diluée}} \times V_{\text{fille}}$$

$$V_{\text{mere}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{diluée}} \times V_{\text{fille}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{com}}}$$

Remarque : le volume de la solution fille est celui de la fiole jaugée soit $V_{\text{fille}} = 200,0 \text{ mL}$.

$$V_{\text{mere}} = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3}}{12}$$

$$V_{\text{mere}} = 1,7 \times 10^{-4} \text{ L}$$

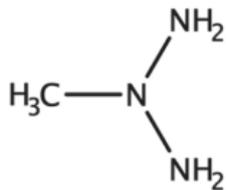
$$V_{mere} = 0,17 \text{ mL}$$

Pour préparer cette solution en ne réalisant qu'une seule dilution il faudrait une pipette jaugée de 0,17mL. Or le matériel proposé ne comporte que pipettes jaugées de volumes usuels entre 1,0 mL et 50,0 mL.

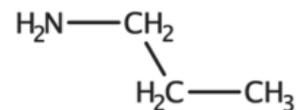
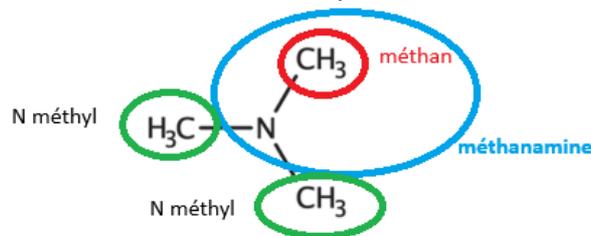
Ainsi, il est impossible de préparer cette solution en ne réalisant qu'une seule dilution avec le matériel proposé.

Q14.

La molécule qui correspond à la molécule de N,N-diméthylméthanamine est la molécule B.



Molécule A



Molécule C

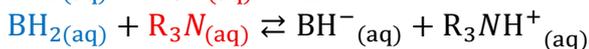
Q15.

On note $\text{BH}_2(\text{aq})/\text{BH}^-(\text{aq})$ le couple acide-base correspondant au BBP, et $\text{R}_3\text{NH}^+(\text{aq})/\text{R}_3\text{N}(\text{aq})$ celui associé à la N,N-diméthylméthanamine.

Au cours du temps, les bactéries contenues dans le poisson produisent naturellement des molécules de N,N-diméthylméthanamine $\text{R}_3\text{N}(\text{aq})$ qui entrent en contact avec la pastille imbibée de BBP.

la forme acide du BBP $\text{BH}_2(\text{aq})$ est de couleur jaune

$\text{BH}_2(\text{aq})$ et $\text{R}_3\text{N}(\text{aq})$ réagissent ensemble



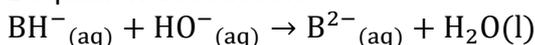
4. Cinétique d'ordre 1 de la décoloration du BBP en présence d'ion hydroxyde

Q16.

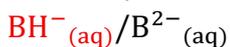
BH^- est la base du couple :



L'équation de réaction



Montre que $\text{BH}^-(\text{aq})$ est capable de céder un proton H^+ : c'est donc un acide. BH^- est l'acide du couple :



Ainsi, BH^- est l'acide d'un couple et la base d'un autre : BH^- est une espèce amphotère.

Q17.

$t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = x_f/2$.

$$[\text{BH}^-]_{(t=t_{1/2})} = \frac{[\text{BH}^-]_i}{2}$$

$$[\text{BH}^-]_{(t=t_{1/2})} = \frac{5,6}{2}$$

$$[\text{BH}^-]_{(t=t_{1/2})} = 2,8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Graphiquement pour $[\text{BH}^-]_{(t=t_{1/2})} = 2,8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on

lit $t_{1/2} = 775 \text{ s}$

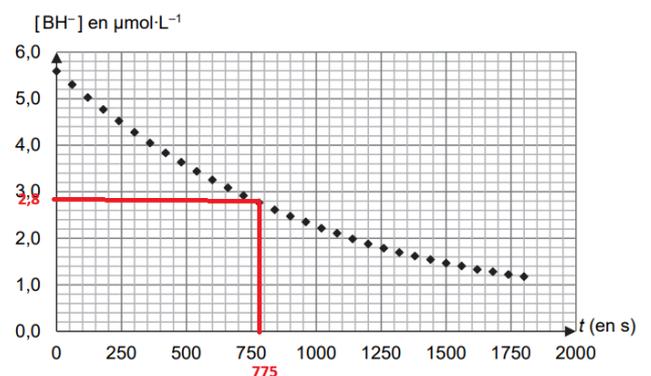


Figure 4. Évolution temporelle de la concentration en ions BH^-

$t_{1/2} \approx 13 \text{ min}$: il faut 13 min pour que la moitié ions $\text{BH}^-_{(\text{aq})}$, issus de la réaction avec la N,N-diméthylméthanamine, réagissent.

On considère qu'au bout de $5 t_{1/2}$, tous les ions $\text{BH}^-_{(\text{aq})}$ ont réagis.

$$5t_{1/2} = 5 \times 775 = 3875 \text{ s} \approx 1 \text{ h}$$

D'après le sujet « Au cours de la dégradation du poisson, qui se réalise sur plusieurs jours, la N,N-diméthylméthanamine, composé volatil, est produite. La pastille de BBP initialement jaune se colore alors en bleu. »

Ainsi, 1h après que le poisson se soit dégradé (réaction elle-même lente qui se déroule sur plusieurs jours), la pastille de BBP initialement jaune se colore alors en bleu.

Ainsi, ce temps caractéristique et la réaction associée sont adaptés à une utilisation dans la pastille d'un emballage intelligent.