

La vinification est le processus de transformation du jus de raisin en vin par fermentation. Lors des premières étapes de vinification, on fait éclater les grains de raisin et le jus extrait est placé dans une cuve de stockage. Commence alors la fermentation alcoolique, étape pendant laquelle une partie du sucre se transforme en alcool. Au cours de ce processus, le vigneron doit contrôler la température et la masse volumique du jus.



L'objectif de cet exercice est d'étudier comment la physique peut être utile au vigneron pour mesurer le niveau de remplissage de la cuve de stockage, contrôler la température du jus de raisin et en déterminer le taux de sucre au cours de la fermentation.

1. Étude du principe du capteur de niveau

La cuve de stockage est équipée d'un capteur de niveau de type capacitif permettant de contrôler la hauteur de liquide (figure 1).

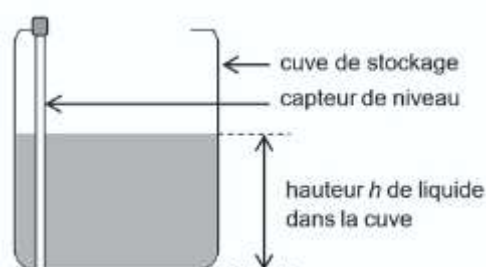


Figure 1. Schéma d'une cuve de stockage avec capteur de niveau

Ce capteur est constitué d'une tige conductrice recouverte d'une très fine couche d'isolant. Lorsque celle-ci trempe dans un liquide conducteur, comme le jus de raisin, elle constitue une des armatures d'un condensateur et le liquide en constitue l'autre. On considère pour simplifier que l'ensemble se comporte comme un condensateur plan (figure 2).

On souhaite étudier en laboratoire le principe de ce capteur et l'influence de la hauteur de liquide sur le comportement d'un tel condensateur en réalisant le montage représenté sur la figure 3 :

- une feuille d'aluminium rectangulaire de largeur $\ell = 41$ cm constitue l'armature 1 du condensateur ;
- une feuille plastifiée d'épaisseur $e = 80$ μm de polyester joue le rôle d'isolant ;
- la plaque, formée par la feuille d'aluminium et la feuille plastifiée, est plongée dans un récipient et en touche le fond. Elle est en contact sur une hauteur h avec un liquide conducteur qui joue le rôle de l'armature 2 du condensateur ;
- un fil dénudé permet d'établir un contact électrique avec le liquide.

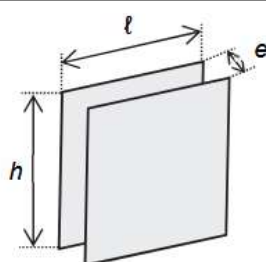


Figure 2. Caractéristiques géométriques d'un condensateur plan

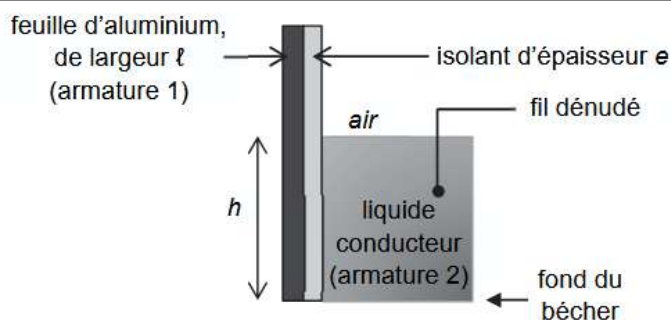


Figure 3. Schéma du dispositif expérimental

Données :

- la surface S_c de chaque armature du dispositif expérimental s'exprime par la relation : $S_c = h \cdot \ell$;
- la capacité C du condensateur plan de ce dispositif s'exprime par la relation : $C = \frac{\epsilon \cdot S_c}{e}$ avec C en

farad (F), S_c en m^2 , e en m et ϵ , grandeur caractéristique de l'isolant appelée permittivité, exprimée en $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$.

Q1. Expliquer pourquoi ce capteur ne peut pas être utilisé dans un liquide isolant.

(0,25 pt) Un condensateur est constitué de deux armatures conductrices séparées par un isolant. Le liquide constitue ici une des armatures, il doit forcément être conducteur.

Q2. Préciser si la capacité C du condensateur augmente ou diminue lorsque la hauteur h de liquide dans lequel l'ensemble est plongé augmente.

(0,25 pt) $C = \frac{\varepsilon \cdot S_c}{e}$ avec $S_c = h \cdot \ell$ alors $C = \frac{\varepsilon \cdot h \cdot \ell}{e}$ avec ε , e et ℓ constantes donc C est proportionnelle à h .

(0,25 pt) C augmente si h augmente.

Pour mesurer la valeur de la capacité du condensateur, on réalise le circuit électrique représenté à la figure 4. Il comporte :

- un générateur idéal de tension $E = 5,0 \text{ V}$;
- un conducteur ohmique de résistance $R = 6,0 \times 10^6 \Omega$;
- le dispositif expérimental de la figure 3 jouant le rôle d'un condensateur de capacité C ;
- un interrupteur à deux positions.

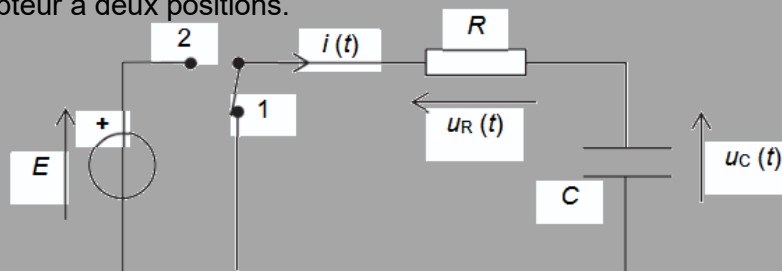


Figure 4. Schéma du circuit électrique permettant de mesurer la capacité C

L'interrupteur est préalablement placé en position 1 afin de décharger le condensateur. À l'instant $t = 0$, le condensateur est déchargé et l'interrupteur est basculé en position 2.

Q3. Montrer que, lors de sa charge, la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur obéit à l'équation

différentielle suivante : $\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C}{R \cdot C} = \frac{E}{R \cdot C}$.

(0,5pt) D'après la loi des mailles : $u_R(t) + u_C(t) = E$

(0,25pt) D'après la loi d'Ohm $u_R(t) = R \cdot i(t)$

(0,25pt) Or $i(t) = \frac{dq(t)}{dt}$ avec $q(t) = C \cdot u_C(t)$ où C est constante alors $i(t) = C \cdot \frac{du_C(t)}{dt}$.

(0,25pt) $R \cdot C \cdot \frac{du_C(t)}{dt} + u_C(t) = E$

(0,25pt) $\frac{du_C}{dt} + \frac{u_C}{R \cdot C} = \frac{E}{R \cdot C}$

Q4. La tension d'expression $u_C(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + B$ est solution de cette équation différentielle. Déterminer, en fonction des paramètres E , R et C , les expressions des constantes A , B et τ adaptées aux conditions de l'expérience.

(0,25pt) Comme $u_C(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + B$ alors $\frac{du_C}{dt} = -\frac{A}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$.

On remplace ces deux expressions dans l'équation différentielle :

(0,25pt)
$$-\frac{A}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + B}{R \cdot C} = \frac{E}{R \cdot C}$$

Cette égalité est vraie quel que soit t , si $\left(-\frac{A}{\tau} + \frac{A}{R \cdot C}\right) = 0$ et si $\frac{B}{R \cdot C} = \frac{E}{R \cdot C}$.

(0,25pt) $\left(-\frac{A}{\tau} + \frac{A}{R \cdot C}\right) = 0$ conduit à $\frac{A}{R \cdot C} = \frac{A}{\tau}$ donc $\tau = R \cdot C$.

(0,25pt) $\frac{B}{R \cdot C} = \frac{E}{R \cdot C}$ conduit à $B = E$.

$$u_C(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + B \text{ devient } u_C(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C}} + E$$

À $t = 0$ s, $u_C = 0$.

$$u_C(t=0) = A \cdot e^{-\frac{0}{R \cdot C}} + E$$

$$0 = A + E$$

(0,25pt) Donc $A = -E$.

La solution peut aussi s'écrire $u_C(t) = -E \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C}} + E = E \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{R \cdot C}}\right)$.

On réalise une première expérience de charge du condensateur pour une hauteur h_{test} de liquide. La figure 5 représente l'évolution temporelle de la tension $u_C(t)$ aux bornes de ce condensateur.

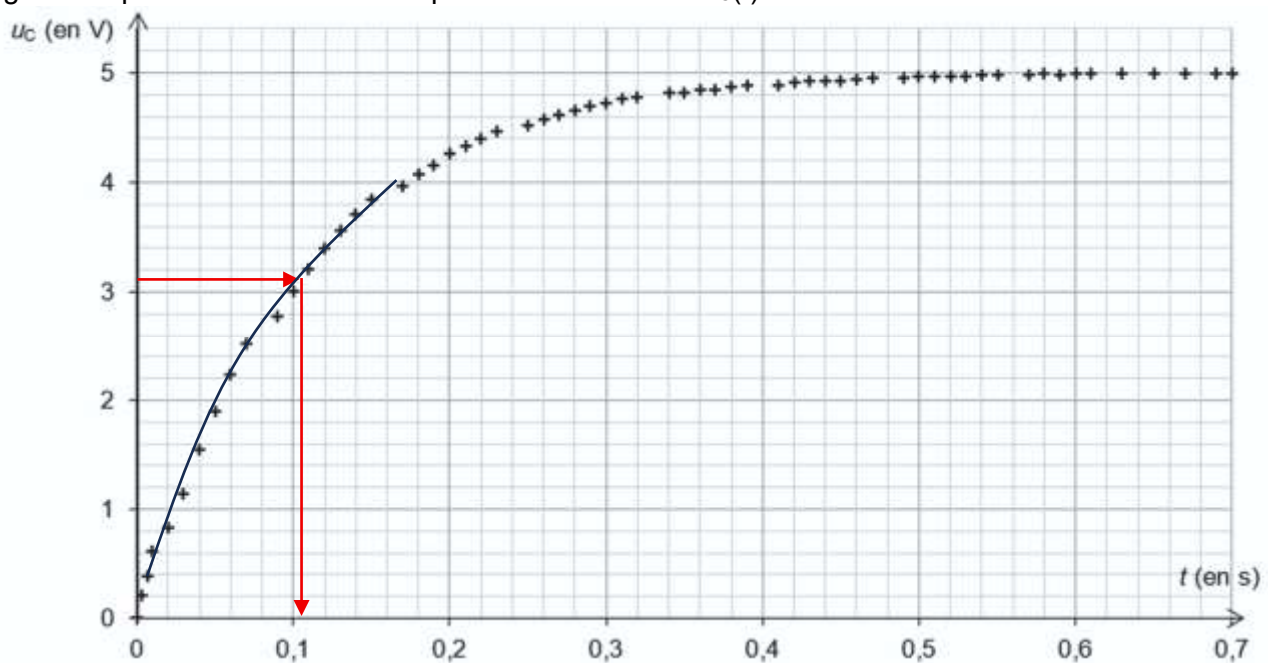


Figure 5. Évolution temporelle de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur lors de sa charge

L'expérience est reproduite pour différentes hauteurs h de liquide. La représentation graphique de la variation de la capacité du condensateur en fonction de la hauteur de liquide est donnée en figure 6. Une droite de modélisation y a été tracée.

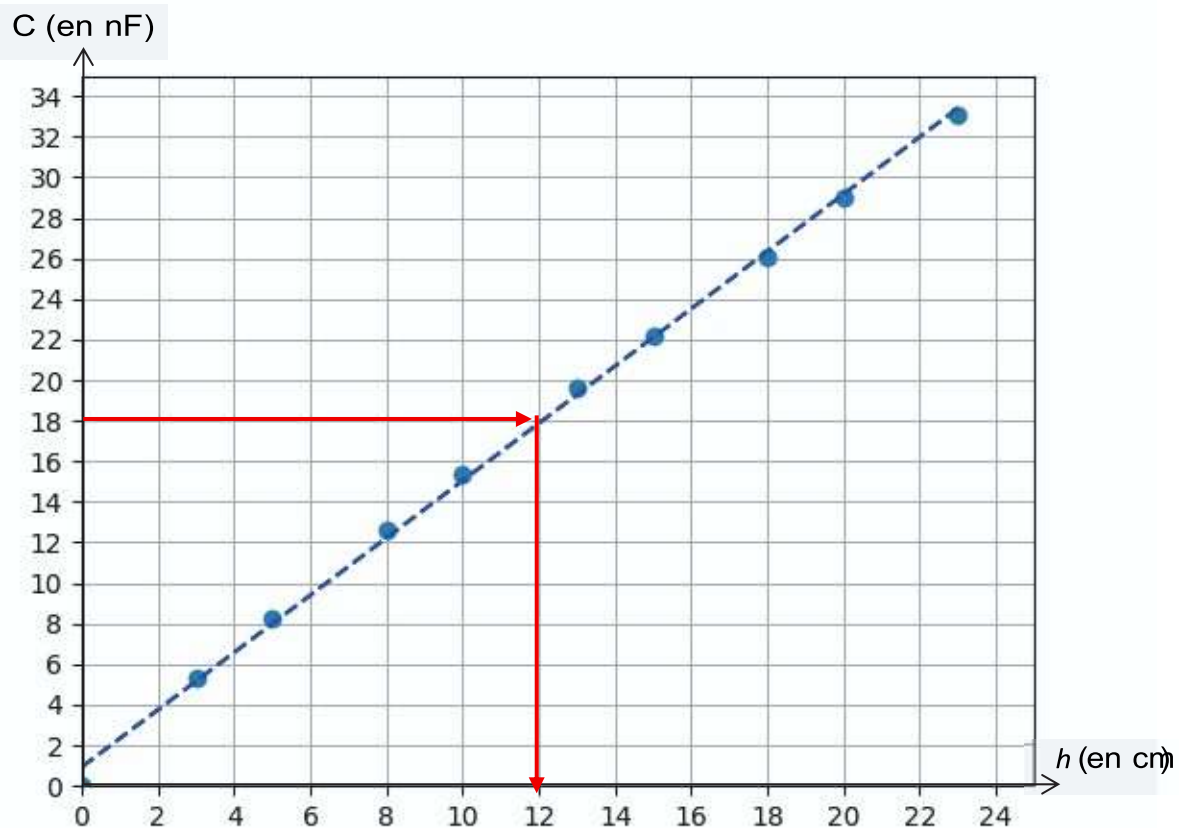


Figure 6. Variation de la capacité C du condensateur en fonction de la hauteur h de liquide

Q5. À l'aide des figures 5 et 6, déterminer la hauteur h_{test} de liquide utilisée dans la première expérience.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Avec la figure 5, on mesure τ et on en déduit C . Puis avec la figure 6, on lit la hauteur correspondante.

(0,5pt) Pour $t = \tau$, $u_C(\tau) = E \cdot \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau}}\right) = E \cdot (1 - e^{-1}) = 0,63 \cdot E$

$u_C(\tau) = 0,63 \times 5,0 = 3,15 \text{ V}$

On lit $\tau = 0,11 \text{ s}$.

(0,5pt) $\tau = R \cdot C$ donc $C = \frac{\tau}{R}$

$C = \frac{0,11}{6,0 \times 10^6} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ F} = 18 \times 10^{-9} \text{ F} = 18 \text{ nF}$

(0,5pt) La figure 6 montre que cette capacité correspond à une hauteur $h = 12 \text{ cm}$.

2. Contrôle de la température du jus de raisin

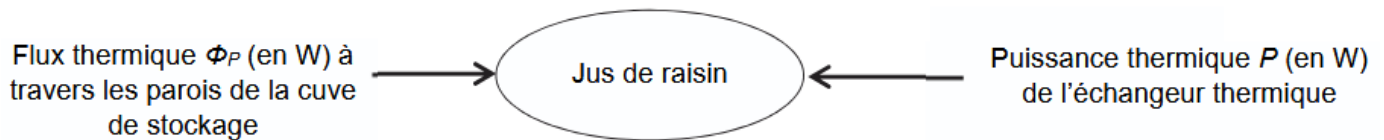


Figure 7. Bilan de puissances du système

Données :

- température du jus à maintenir lors de la fermentation alcoolique : $\theta_{\text{jus}} = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- température moyenne de l'air extérieur : $\theta_{\text{ext}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- caractéristiques de la cuve de stockage :
 - contenance : $V = 2 \text{ m}^3$;
 - surface d'échange thermique : $S = 9 \text{ m}^2$;
- la capacité thermique de l'ensemble du jus de raisin est notée C_J (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) ;
- la fermentation d'une masse de jus m_{jus} dégage une puissance thermique P_F donnée par une loi empirique :

$$P_F = 0,127 \cdot m_{\text{jus}} \quad \text{où } m_{\text{jus}} \text{ est en kg et } P_F \text{ en W ;}$$

- flux thermique entre l'extérieur et l'intérieur de la cuve de stockage :

$$\Phi_P = A \cdot S \cdot (\theta_{\text{ext}} - \theta_{\text{jus}})$$

avec :

- S la surface d'échange thermique (en m^2) ;
- A le coefficient global d'échange par les parois de la cuve de stockage : $A = 12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$;
- masse volumique du jus de raisin au cours de la fermentation alcoolique : $\rho_{\text{jus}} = 1\,090 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Q6. Indiquer, en justifiant, le sens du transfert thermique s'opérant entre le jus maintenu à la température θ_{jus} et l'air extérieur à la température θ_{ext} lors de la fermentation alcoolique.

(0,25pt) $\theta_{\text{jus}} = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{ext}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ donc $\theta_{\text{jus}} < \theta_{\text{ext}}$.

(0,25pt) Le transfert thermique a lieu du corps chaud (l'air extérieur) vers le corps froid (le jus).

Q7. Calculer la valeur du flux thermique global Φ_P à travers les parois de la cuve de stockage.

(0,25pt) $\Phi_P = A \cdot S \cdot (\theta_{\text{ext}} - \theta_{\text{jus}})$

$$\Phi_P = 12 \times 9 \times (22 - 18) = 432 \text{ W soit avec un seul chiffre significatif } \Phi_P = 4 \times 10^2 \text{ W}$$

Q8. Calculer la puissance P_F dégagée par la fermentation du jus de raisin dans la cuve de stockage entièrement remplie.

(0,25pt) $P_F = 0,127 \cdot m_{\text{jus}} = 0,127 \times \rho_{\text{jus}} \cdot V$

(0,25pt) $P_F = 0,127 \times 1090 \times 2 = 2,7686 \times 10^2 \text{ W} = 277 \text{ W}$

soit avec un seul chiffre significatif $\Phi_P = 3 \times 10^2 \text{ W}$

On admet que, compte tenu du dégagement d'énergie lié à la fermentation, le premier principe de la thermodynamique appliqué au système fermé {jus de raisin}, dont la température varie de $\Delta\theta$ entre deux instants t et $t+\Delta t$, conduit à la relation ci-dessous :

$$C_J \cdot \Delta\theta = (\Phi_P + P + P_F) \cdot \Delta t$$

Q9. Déterminer la valeur de la puissance thermique P de l'échangeur interne placé dans la cuve de stockage permettant de maintenir constante la température du jus. Interpréter le signe de P .

(0,5pt) $C_J \cdot \Delta\theta = (\Phi_P + P + P_F) \cdot \Delta t$

Mais si la température est constante alors $\Delta\theta = 0$

$$0 = (\Phi_P + P + P_F) \cdot \Delta t$$

$$\text{donc } \Phi_P + P + P_F = 0$$

$$P = -\Phi_P - P_F$$

(0,25pt) $P = -432 - 277 = -709 \text{ W}$

(0,25pt) $P = -7 \times 10^2 \text{ W} < 0$ le système {jus de raisin} cède de la puissance thermique à l'échangeur interne. Cela est cohérent car le jus ne doit pas se réchauffer sous l'effet de sa fermentation et de son contact avec l'air extérieur plus chaud.

3. Contrôle du taux de sucre dans le jus de raisin et principe du mustimètre

La mesure de la teneur en sucre d'un jus de raisin permet au vigneron de suivre au cours du temps le processus de fermentation. Lorsque la teneur en sucre est stabilisée à son minimum, l'étape de fermentation alcoolique est terminée.

Pour cela, le vigneron utilise un mustimètre, appareil qui mesure la masse volumique ρ_{jus} du jus. Cette mesure permet ensuite de connaître la concentration en masse de sucre. On étudie dans cette partie le principe de fonctionnement d'un mustimètre.

Données :

- la poussée d'Archimède est la force exercée par un fluide sur un système immergé dans ce fluide. Ses caractéristiques sont :
 - direction : verticale ;
 - sens : vers le haut ;
 - valeur : $\pi_A = \rho \cdot V \cdot g$ où ρ est la masse volumique du fluide, V est le volume de la partie immergée du système et g est l'intensité de la pesanteur ;
- le mustimètre étudié, de masse $m_0 = 55 \text{ g}$, est composé de deux parties :
 - un tube large, totalement immergé, de volume $V_0 = 49 \text{ mL}$;
 - un tube fin gradué, de forme cylindrique, partiellement immergé, de section $S_T = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$; on note h_T la hauteur immergée du tube ;
- on néglige la poussée d'Archimède due à l'air devant celle exercée par le jus de raisin.

Pour réaliser la mesure, le mustimètre est plongé dans un échantillon de jus de raisin, flotte et se stabilise : on peut alors lire la masse volumique sur le tube fin gradué (voir figure 8).

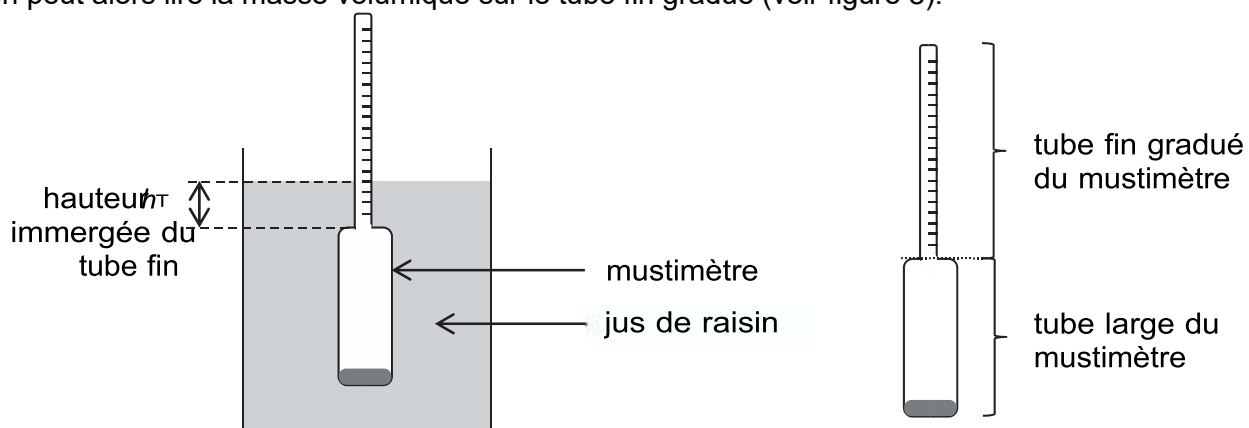


Figure 8. Schéma d'un mustimètre

Q10. Identifier les deux forces agissant sur le système {mustimètre} en équilibre dans le jus de raisin.

Le système {mustimètre} subit son poids et la poussée d'Archimède.

Q11. Montrer que la hauteur h_T de la partie immergée du tube fin peut s'écrire sous la forme :

$$h_T = \frac{m_0}{\rho_{jus} \cdot S_T} - \frac{V_0}{S_T} \text{ avec } \rho_{jus} : \text{la masse volumique du jus de raisin}$$

(0,5pt) Le système est immobile dans le référentiel terrestre, d'après le principe d'inertie il subit des forces qui se compensent : $\Sigma \vec{F}_{ext.} = \vec{0}$

$$\vec{P} + \vec{\pi}_A = \vec{0}$$

$$\vec{P} = -\vec{\pi}_A$$

$$P = \pi_A$$

(0,25pt) $m_0 \cdot g = \rho_{jus} \cdot V \cdot g$

$m_0 = \rho_{jus} \cdot V$ où V représente le volume immergé du mustimètre.

Le mustimètre comporte deux parties immergées :

- le tube large de volume V_0
- une partie du tube fin de surface S_T et de hauteur h_T donc de volume $V_T = S_T \cdot h_T$

ainsi $V = V_0 + V_T$

(0,25pt) $m_0 = \rho_{jus} \cdot (V_0 + V_T)$

$$m_0 = \rho_{jus} \cdot (V_0 + S_T \cdot h_T)$$

$$m_0 = \rho_{jus} \cdot V_0 + \rho_{jus} \cdot S_T \cdot h_T$$

$$\rho_{jus} \cdot S_T \cdot h_T = m_0 - \rho_{jus} \cdot V_0$$

$$h_T = \frac{m_0}{\rho_{jus} \cdot S_T} - \frac{\rho_{jus} \cdot V_0}{\rho_{jus} \cdot S_T}$$

(0,25pt) $h_T = \frac{m_0}{\rho_{jus} \cdot S_T} - \frac{V_0}{S_T}$

Q12. Les graduations sur le tube fin du mustimètre indiquent la valeur de la masse volumique du liquide, exprimée en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Justifier qualitativement que le mustimètre s'enfonce lorsque la masse volumique du jus diminue.

(0,5pt) Comme $h_T = \frac{m_0}{\rho_{jus} \cdot S_T} - \frac{V_0}{S_T}$, si ρ_{jus} diminue avec m_0 constante alors $\frac{m_0}{\rho_{jus} \cdot S_T}$ augmente

et $-\frac{V_0}{S_T}$ est constant, ainsi h_T augmente et le mustimètre s'enfonce.

La plage de mesure du mustimètre correspond à une hauteur h_T immergée variant entre 1 cm et 14 cm.

Q13. Déterminer la masse volumique minimale $\rho_{jus,min}$ que peut mesurer ce mustimètre.

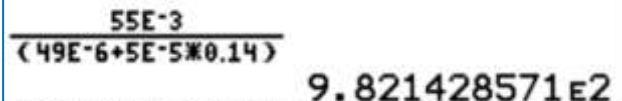
(0,25pt) La masse volumique minimale correspond à la hauteur immergée maximale donc $h_T = 14$ cm.

On reprend le raisonnement vu en Q11., $m_0 = \rho_{jus} \cdot (V_0 + S_T \cdot h_T)$

(0,25pt) $\rho_{jus,min} = \frac{m_0}{(V_0 + S_T \cdot h_T)}$

$$\rho_{jus,min} = \frac{55 \times 10^{-3} \text{ kg}}{(49 \times 10^{-6} \text{ m}^3 + 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \times 0,14 \text{ m})}$$

(0,5pt) $\rho_{jus,min} = 982 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 9,8 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$



Handwritten calculation showing the result of the division: $\frac{55E-3}{(49E-6+5E-5*0.14)} = 9.821428571E2$

Q14. La masse volumique du jus de raisin diminue lorsque le degré de fermentation augmente. Expliquer le problème que l'on rencontre lors de l'utilisation de ce mustimètre avec un jus trop fermenté.

(0,5pt) Avec un jus trop fermenté la masse volumique sera trop basse et la hauteur immergée sera alors trop grande. Le mustimètre sera totalement immergé, il sera impossible de lire les graduations.

Merci de nous signaler la présence d'éventuelles erreurs à labolycee@labolycee.org

Exercice 2 - Étude d'une lessive « multi-usages » (4 points)

Le carbonate de sodium, de formule Na_2CO_3 , entre dans la composition de nombreuses lessives pour le nettoyage des sols et des murs. Il permet de « solubiliser » les corps gras, facilitant ainsi l'action des tensioactifs.

Les objectifs de cet exercice sont de :

- mener une étude des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate ;
- vérifier que le pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive « multi-usages » est bien compris entre 30 et 60 %, comme annoncé par le fabricant.

1. Étude des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate

Données :

- masse molaire de Na_2CO_3 : $106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- valeurs des pK_A à 25°C des couples acide-base associés à $\text{CO}_2(\text{aq})$:
 - $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$: $\text{pK}_{\text{A}1} = 6,4$;

Remarque :

Ce couple est souvent noté $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ associé à $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$: $\text{pK}_{\text{A}2} = 10,3$;
- diagramme de distribution en fonction du pH des différentes espèces acide-base des couples associés à $\text{CO}_2(\text{aq})$:

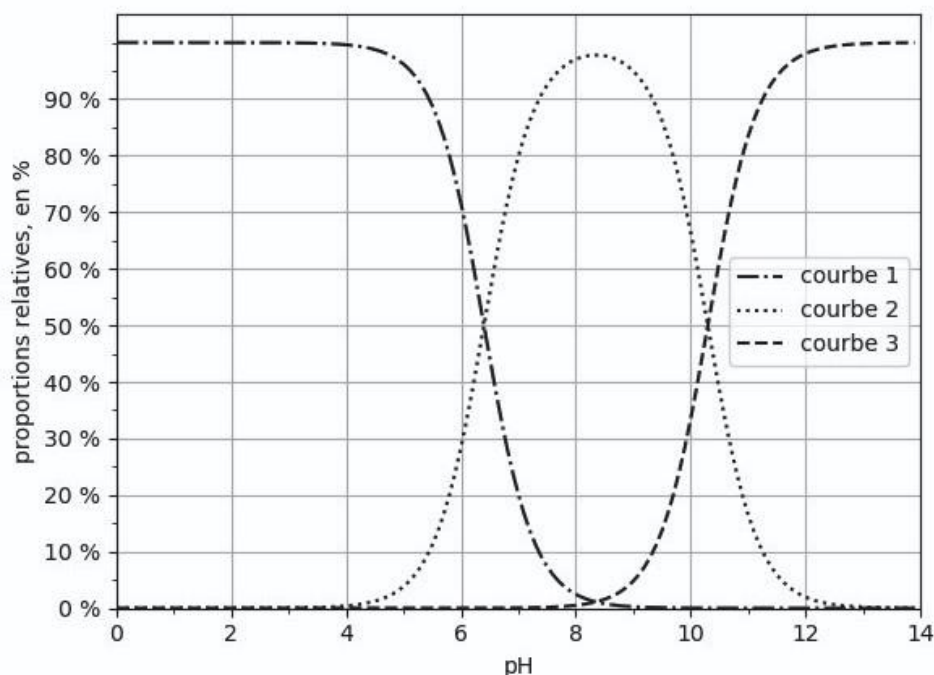
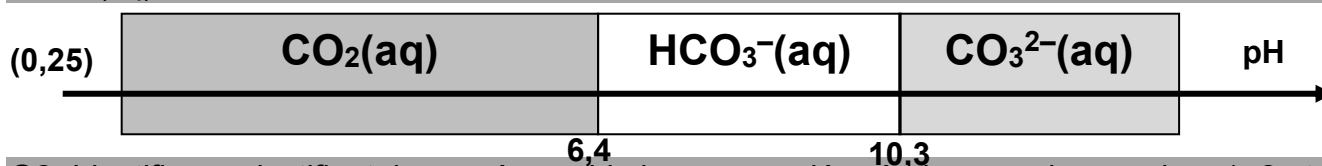


Figure 1. Diagramme de distribution des différentes espèces acide-base des couples associés à $\text{CO}_2(\text{aq})$

Q1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acide-base des couples associés à $\text{CO}_2(\text{aq})$.



Q2. Identifier, en justifiant, les espèces chimiques associées à chacune des courbes 1, 2 et 3 de la figure 1.

(0,5pt) Courbe 1 : $\text{CO}_2(\text{aq})$ qui prédomine si $\text{pH} < 6,4$, Courbe 2 : HCO_3^- , Courbe 3 : CO_3^{2-} qui prédomine si $\text{pH} > 10,3$.

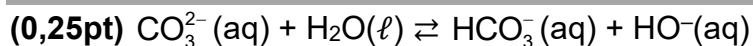
Q3. Expliquer, en justifiant, comment retrouver la valeur du pK_{A2} associée au couple $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ à l'aide de la figure 1.

(0,5pt) $\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$

Si $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$, alors $\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log(1)$ soit $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$.

Et les proportions de ces deux espèces sont égales à 50%. Graphiquement, sur la figure 1, on vérifie que ces proportions sont obtenues pour $\text{pH} = 10,3$ ce qui correspond bien au $\text{p}K_{A2}$.

Q4. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation mettant en jeu l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et l'eau. Justifier le caractère basique des ions carbonate dans l'eau.



(0,25pt) Les ions carbonate jouent le rôle de base en acceptant un proton H^+ .

La réaction libère des ions $\text{HO}^-(\text{aq})$, cela explique le caractère basique de cette solution.

2. Détermination du pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive

Afin de déterminer le pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive « multiusages », on réalise le protocole expérimental suivant :

- peser une masse de 4,0 g de lessive et la dissoudre dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- diluer d'un facteur 10 la solution de lessive obtenue ;
- prélever un volume de 50,0 mL de solution de lessive diluée puis réaliser son titrage par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe du suivi pH-métrique de ce titrage ainsi que celle de la dérivée sont données en figure 2 ci-dessous.

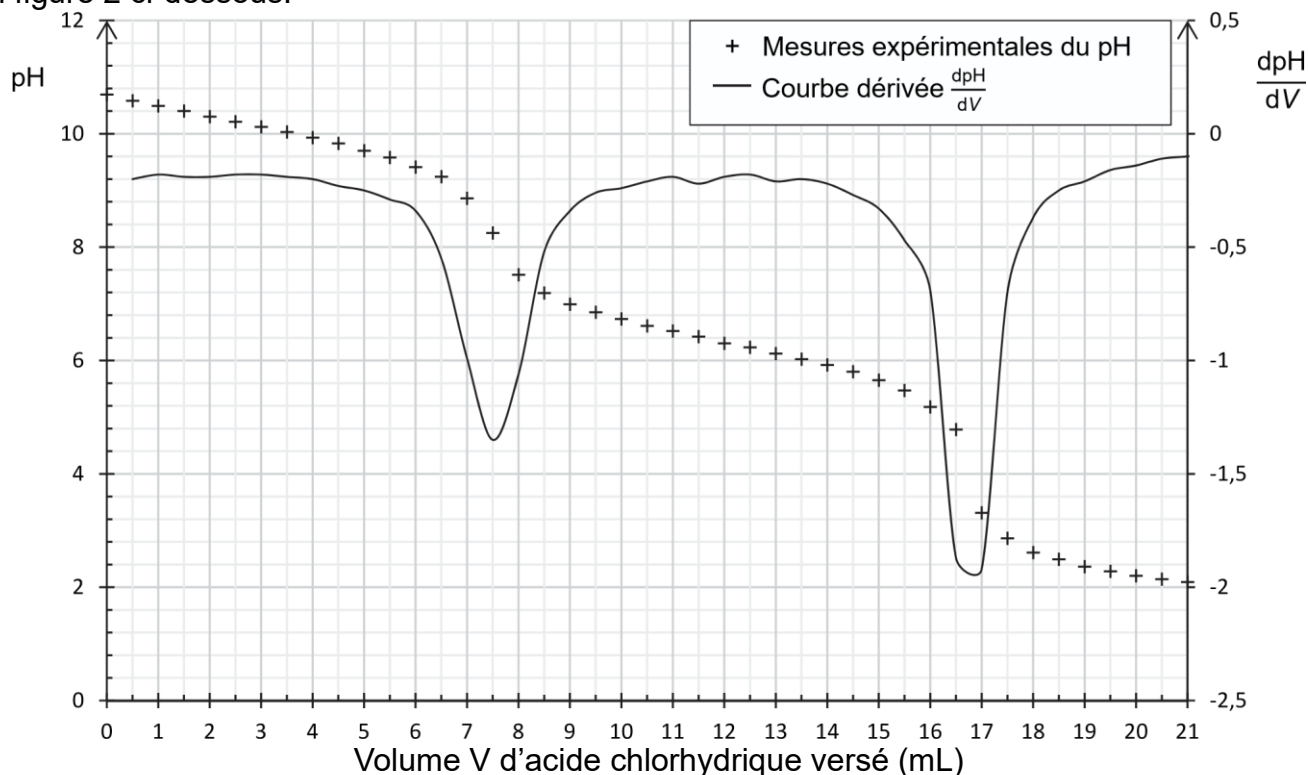
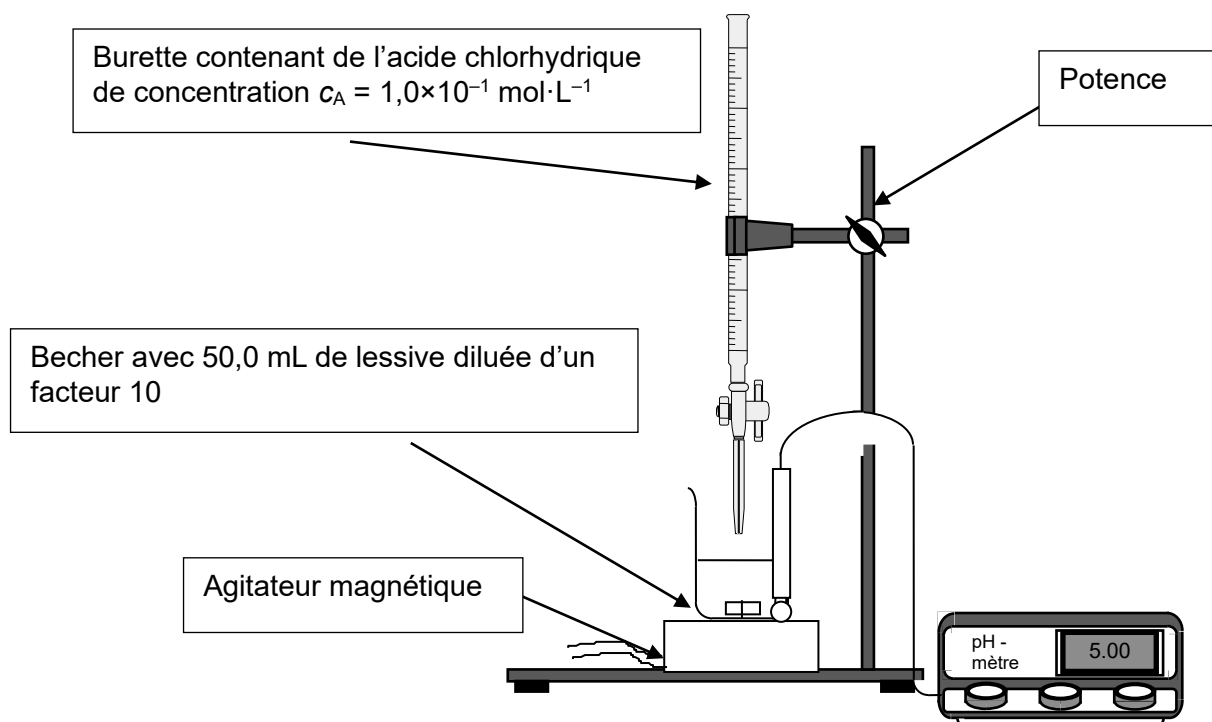


Figure 2. Courbes de suivi pH-métrique et dérivée $\frac{dpH}{dV}$ du titrage de la solution de lessive diluée

Q5. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental du titrage pH-métrique.

(0,5pt)



Q6. Préciser, en justifiant, la verrerie à utiliser pour préparer un volume de 100,0 mL de solution de lessive diluée 10 fois.

(0,25pt)

Solution mère Lessive

Solution fille Lessive diluée 10 fois

c_0

$$c_1 = \frac{c_0}{10}$$

$V_0 = ?$ à prélever avec une pipette jaugée $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ dans une fiole jaugée

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve $n_0 = n_1$.

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$$

$$c_0 \cdot V_0 = \frac{c_0}{10} \cdot V_1$$

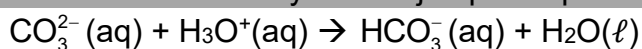
$$V_0 = \frac{V_1}{10}$$

$$V_0 = \frac{100,0 \text{ mL}}{10} = 10,0 \text{ mL}$$

Dans la suite de l'exercice, on admet que les ions carbonate sont les seules espèces titrées jusqu'à la première équivalence.

Q7. Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre les ions carbonate et les ions oxonium, modélisant la transformation ayant lieu jusqu'à la première équivalence.

(0,25pt)



Afin de déterminer le pourcentage en masse de carbonate de sodium présent dans une lessive « multiusages », on réalise le protocole expérimental suivant :

- peser une masse de 4,0 g de lessive et la dissoudre dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- diluer d'un facteur 10 la solution de lessive obtenue ;
- prélever un volume de 50,0 mL de solution de lessive diluée puis réaliser son titrage par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q8. Déterminer le pourcentage en masse de carbonate de sodium Na_2CO_3 présent dans la lessive « multiusages » étudiée. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

(1pt) Pour déterminer le pourcentage en masse, il faut déterminer la masse de Na_2CO_3 présente dans les 4,0 g de lessive de soude.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{initiale}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{versée}}$$

On note c_c la concentration apportée en ions carbonate CO_3^{2-} dans la solution titrée de volume $V_c = 50,0 \text{ mL}$.

$$c_c \cdot V_c = c_A \cdot V_{\text{eq}}$$

$$c_c = \frac{c_A \cdot V_{\text{eq}}}{V_c}$$

La solution a été diluée d'un facteur 10, ainsi la lessive avait une concentration apportée en ions carbonate CO_3^{2-} égale à $c = 10c_c$.

Lors de la dissolution de la lessive de soude on a $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$,

ainsi $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{apportée}} = n_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{formée}}$

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 10c_c \cdot V_1$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 10c_c \cdot V_1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 10 \cdot \frac{c_A \cdot V_{\text{eq}}}{V_c} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Sur la figure 2, on lit le volume équivalent correspondant à la première équivalence. La dérivée $\frac{\text{dpH}}{\text{dV}}$ est minimale pour $V_{\text{eq}} = 7,5 \text{ mL}$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 10 \times \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 7,5}{50,0} \times 100,0 \times 106,0 = 1,59 \text{ g}$$

$$\frac{10 \times 0.1 \times 7.5}{50} \times 100 \times 106 = 1.59 \times 10^0$$

Le pourcentage en masse est donc de $\frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m} = \frac{1,59}{4,0} = 0,3975 = 0,40 = 40\%$

Ce résultat est bien compris entre 30 et 60 %, comme annoncé par le fabricant.

On réalise une expérience similaire, en remplaçant la lessive par une solution de carbonate de sodium pur. Dans ce cas, le volume versé à la seconde équivalence $V_{\text{eq}2}$ est le double du volume versé à la première équivalence $V_{\text{eq}1}$.

Q9. Comparer les valeurs des volumes obtenus à la première et à la seconde équivalence lors du titrage de la lessive. En déduire la nature probable d'autres espèces présentes dans la lessive.

(0,25pt) $V_{\text{eq}1} = 7,5 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq}2} = 16,9 \text{ mL}$.

On ne retrouve pas $V_{\text{eq}2} = 2V_{\text{eq}1}$, la solution titrée n'est donc pas une solution de carbonate de sodium pur.

$$\text{On a } \frac{V_{\text{eq}2}}{V_{\text{eq}1}} = \frac{16,9}{7,5} = 2,3.$$

Le deuxième volume équivalent étant plus de deux fois supérieur au premier volume équivalent, c'est qu'il a fallu verser plus d'acide donc les autres espèces présentes dans la lessive étaient des bases.

Merci de nous signaler la présence d'éventuelles erreurs à labolycee@labolycee.org

Le procédé d'anodisation est un procédé de traitement de surface utilisé le plus souvent sur des pièces en aluminium.

L'aluminium $Al(s)$ est transformé à la surface des pièces en alumine $Al_2O_3(s)$ au cours d'une électrolyse. Cette couche d'alumine permet ainsi de protéger la pièce de la corrosion et rend possible l'imprégnation d'un colorant.

On s'intéresse, dans cet exercice, au processus d'anodisation d'une pièce de jeu d'échecs en aluminium, ainsi qu'à sa coloration.

Données :

- quelques données concernant l'acide sulfurique commercial :

Formule	Masse molaire	Densité	Titre massique	Pictogramme
H_2SO_4	$98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,83	98 %	

- masse molaire de l'alumine $Al_2O_3(s)$: $M_{\text{alumine}} = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 ➤ masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 ➤ couple oxydant/réducteur associé à l'alumine : $Al_2O_3(s) / Al(s)$;
 ➤ couples oxydant/réducteur de l'eau : $H^+(aq) / H_2(g)$ et $O_2(g) / H_2O(l)$;
 ➤ charge d'une mole d'électrons : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 ➤ on appelle anode l'électrode siège d'une oxydation et cathode l'électrode siège d'une réduction.

1. Préparation du bain d'anodisation sulfurique

Lors de son anodisation, une pièce de jeu d'échecs est plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 18°C . Cette solution est aussi appelée « bain d'anodisation » sulfurique.

Q1. Préciser, en justifiant, les précautions à prendre lors de la manipulation de l'acide sulfurique.

(0,25pt) L'acide sulfurique étant corrosif, il est nécessaire de porter une blouse, des gants et des lunettes de protection pour le manipuler sous la hotte.

Q2. Déterminer la masse d'acide sulfurique commercial à peser pour préparer 500 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration $180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

(0,5pt) Titre massique $w = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{solution}}}$ donc $m_{\text{acide}} = w \cdot m_{\text{solution}}$

Concentration en masse $c_m = \frac{m_{\text{acide}}}{V_{\text{solution}}}$

Ainsi $c_m = \frac{w \cdot m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$ et finalement $m_{\text{solution}} = \frac{c_m \cdot V_{\text{solution}}}{w}$

$m_{\text{solution}} = \frac{180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \times 0,500 \text{ L}}{\frac{98}{100}} = 92 \text{ g}$ Il faut peser 92 g de solution d'acide sulfurique commercial.

$$\frac{180 \times 0,5}{0,98} = 9.183673469 \text{ E}1$$

Autre méthode : on veut préparer $V_{\text{solution}} = 500 \text{ mL} = 0,500 \text{ L}$ avec $c_m = \frac{m_{\text{acide}}}{V_{\text{solution}}} = 180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il faut donc $m_{\text{acide}} = c_m \cdot V_{\text{solution}} = 0,500 \text{ L} \times 180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 90 \text{ g}$ d'acide.

Or la solution commerciale n'est pas de l'acide pur. Elle contient $w = 98\%$ d'acide avec $w = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{solution}}}$

Il faut peser $m_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{acide}}}{w}$, soit $m_{\text{solution}} = \frac{90,0}{\frac{98}{100}} = 92 \text{ g}$



2. Anodisation de la pièce de jeu d'échecs

La pièce de jeu d'échecs, après avoir été nettoyée de manière appropriée, est immergée dans le bain d'anodisation où se déroule l'électrolyse. Elle constitue alors l'anode de l'électrolyse, la cathode étant une électrode en graphite inerte.

Q3. Indiquer si la transformation qui se déroule lors d'une électrolyse est une transformation d'oxydoréduction spontanée ou forcée.

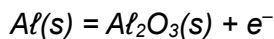
(0,25pt) Le générateur en faisant circuler les électrons provoque des réactions d'oxydoréduction. Il s'agit d'une transformation forcée.

Q4. Écrire la demi-équation électronique modélisant la transformation électrochimique de l'aluminium en alumine, puis justifier que la pièce de jeu d'échecs à traiter constitue l'anode de l'électrolyse.

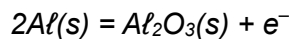
Couple mis en jeu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Al}(\text{s})$

Le réducteur aluminium $\text{Al}(\text{s})$ est oxydé pour former l'oxydant $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

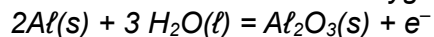
On donne ici toutes les étapes pour écrire cette demi-équation, ceci n'est pas nécessaire au bac.



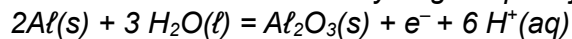
Conservation de l'élément aluminium



Conservation de l'élément oxygène par ajout d'eau



Conservation de l'élément hydrogène par ajout d'ions H^+



Conservation de la charge électrique en ajustant le nombre d'électrons



Diaporama méthode à revoir si besoin <https://www.labotp.org/Oxydoreduction.html>

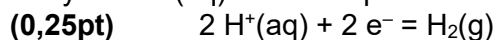
(0,25pt) Cette oxydation a lieu à l'anode.

La cathode est le siège de la réduction de l'eau.

Q5. Écrire la demi-équation électronique modélisant la réduction de l'eau, puis justifier l'observation d'un dégagement gazeux au niveau de l'électrode en graphite.

Couple mis en jeu $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

L'oxydant $\text{H}^+(\text{aq})$ est réduit pour former le réducteur $\text{H}_2(\text{g})$.

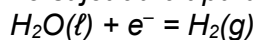


(0,25pt) Il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.

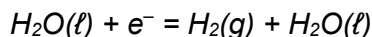
Remarques :

Dans le couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$, l'eau est un réducteur, ainsi elle serait oxydée or ici le sujet indique une réduction de l'eau. Il ne faut pas utiliser ce couple.

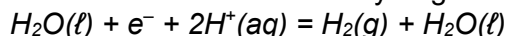
Le sujet aurait pu donner cet autre couple $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{H}_2(\text{g})$



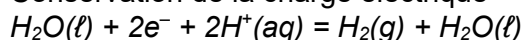
Conservation de l'élément oxygène



Conservation de l'élément hydrogène



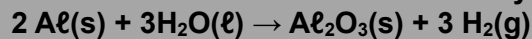
Conservation de la charge électrique



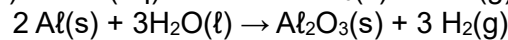
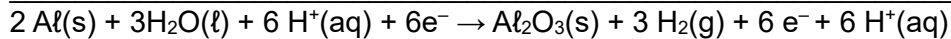
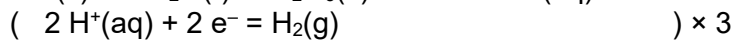
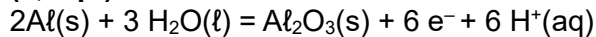
Simplification pour l'eau



Q6. En déduire que l'équation de réaction modélisant cette électrolyse s'écrit :



(0,25pt)



Q7. Indiquer, sur le schéma du montage de l'électrolyse de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE :

- le sens de déplacement des électrons ;
- les bornes + et – du générateur ;
- le sens de déplacement des cations $\text{H}^+(\text{aq})$ et des anions $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ dans la solution entre les électrodes.

(0,75pt) Le sujet indique que la pièce de jeu constitue l'anode de l'électrolyse, et que la cathode est une électrode en graphite inerte. Les électrons se dirigent vers la cathode pour permettre la réduction et ils sont libérés à l'anode par l'oxydation. Les cations vont vers la cathode et les anions vers l'anode.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

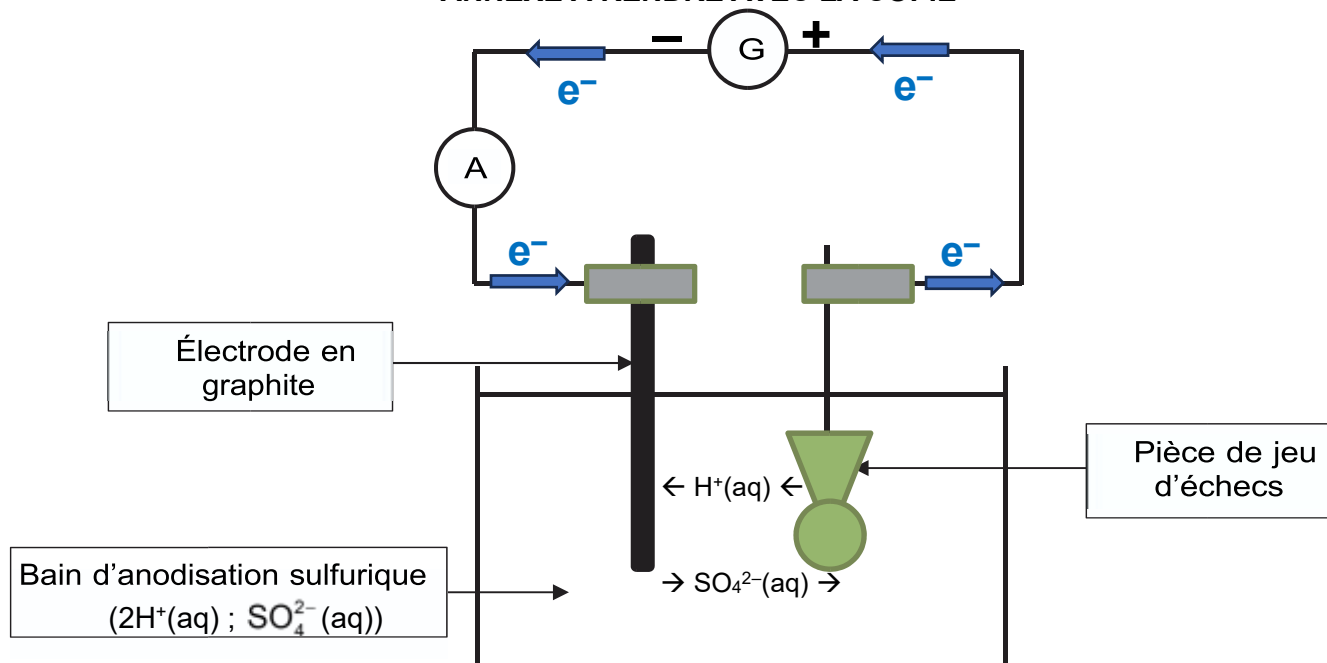


Schéma de l'électrolyse réalisée pour un traitement de surface d'une pièce de jeu d'échecs par anodisation

Durant les 40 minutes de l'électrolyse, le générateur débite un courant d'intensité constante et égale à 0,55 A.

Q8. Déterminer la masse théorique d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ produite sur la pièce de jeu d'échecs au cours de cette électrolyse.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

(1,25pt) $Q = I \cdot \Delta t$

$$\text{et } Q = n(e^-) \cdot F$$

D'après l'équation de réduction $2\text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 e^- + 6 \text{H}^+(\text{aq})$, on a $\frac{n(e^-)}{6} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1}$ donc

$$n(e^-) = 6n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$Q = 6n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot F = I \cdot \Delta t$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{I \cdot \Delta t}{6F}$$

$$\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{I \cdot \Delta t}{6F}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{I \cdot \Delta t}{6F} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,55 \times 40 \times 60}{6 \times 96500} \times 102 = 0,23 \text{ g d'alumine}$$

Remarque : on peut vérifier ce résultat à la question suivante.

3. Coloration de la pièce de jeu d'échecs

La couche d'alumine formée lors de l'anodisation, de formule $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, est poreuse. Lors de la coloration, les pigments de couleur se fixent dans les pores à condition d'avoir une épaisseur d'alumine d'au moins 15 μm .

Données :

- masse volumique de l'alumine : $\rho_{\text{alumine}} = 3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- masse d'alumine théorique formée lors de l'anodisation d'une pièce de jeu d'échecs : $m_{\text{alumine}} = 0,23 \text{ g}$;
- surface estimée d'une pièce de jeu d'échecs : $S = 25 \text{ cm}^2$.

Q9. En supposant un rendement d'anodisation de 100 %, déterminer si la coloration de la pièce de jeu d'échecs est possible suite à l'anodisation sulfurique.

(0,5pt) Il faut une épaisseur e d'au moins $e = 15 \mu\text{m}$.

Il faut donc un dépôt de volume $V = e \cdot S$

La masse volumique de l'alumine est $\rho_{\text{alumine}} = \frac{m_{\text{alumine}}}{V}$, ainsi $\rho_{\text{alumine}} = \frac{m_{\text{alumine}}}{e \cdot S}$ donc $e = \frac{m_{\text{alumine}}}{\rho_{\text{alumine}} \cdot S}$

$$e = \frac{0,23 \text{ g}}{3,97 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 25 \text{ cm}^2} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ cm} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ m} = 23 \times 10^{-6} \text{ m} = 23 \mu\text{m}.$$

L'épaisseur étant supérieure à 15 μm alors la coloration de la pièce est possible.

Q10. L'épaisseur de la couche d'alumine est en réalité voisine de 19 μm . Calculer le rendement réel de cette anodisation.

(0,25pt) Le rendement est défini par $\eta = \frac{m_{\text{expérimentale}}}{m_{\text{théorique}}}$,

or la masse est proportionnelle à l'épaisseur $m_{\text{alumine}} = e \cdot \rho_{\text{alumine}} \cdot S$

donc le rendement est $\eta = \frac{e_{\text{expérimentale}}}{e_{\text{théorique}}}$

$$\eta = \frac{19}{23} = 0,83 = 83\%$$

Merci de nous signaler la présence éventuelle d'erreurs à labolycee@labolycee.org