Corrigé complet — Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Le diester** Groupes caractéristiques · Nomenclature des alcools · Mécanisme réactionnel et flèches courbes · Catalyse · Bilan de matière · Agrocarburants	4 pts	40 min	7 questions	p. 2
Ex 2	**Les drones grand public** Atténuation et débit binaire · Effet Doppler · Diffraction et interférences · Deuxième loi de Newton · Chute libre avec vitesse initiale	11 pts	1 h 50	4 questions	p. 5
Ex 3	**Adaptation du pH de l'eau d'un aquarium** pH et dilution · Couples acide/base et pKa · Diagramme de prédominance · Réaction totale et bilan de matière · Déplacement d'équilibres acido-basiques	5 pts	50 min	8 questions	p. 10
Ex 4	**Spécialité : Réparation des bétons armés carbonatés** Indicateur coloré de pH · Quantité de matière · Électrolyse · Charge électrique et intensité · Résolution de problème	5 pts	50 min	2 questions	p. 14

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Le diester

Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1 Entourer, sur l'annexe, les groupes caractéristiques présents dans le méthanol et dans l'oléate de méthyle, puis nommer les fonctions associées.

Méthanol : groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$, fonction **alcool**.

Oléate de méthyle : groupe ester $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}^-$, fonction **ester**.

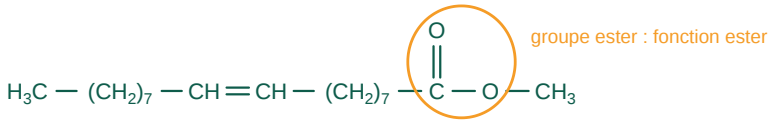
Méthanol : fonction alcool ; oléate de méthyle : fonction ester (annexe complétée ci-dessous).

PIÈGE
N'entourer que $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ dans l'oléate de méthyle : on désignerait alors un groupe carbonyle. Le groupe ester comprend aussi l'oxygène relié au groupe $\mathrm{CH_3}$.

Méthanol



Oléate de méthyle



1 · Annexe complétée : groupes caractéristiques entourés et fonctions associées

2 Choisir le nom systématique de la glycérine parmi propan-1,2,3-trione, propan-1,2,3-trial et propan-1,2,3-triol. Justifier.

La glycérine possède trois groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$, portés par les carbones 1, 2 et 3 d'une chaîne à trois carbones : c'est un triple alcool, de terminaison « -triol ».

La glycérine est le **propan-1,2,3-triol**.

COMPRENDRE
La nomenclature actuelle écrit plutôt propane-1,2,3-triol : on garde le « e » de propane devant le préfixe multiplicatif « tri ».

MÉTHODE
Lire la terminaison : « -ol » pour un alcool, « -al » pour un aldéhyde, « -one » pour une cétone. La glycérine ne contient aucune double liaison $\mathrm{C}=\mathrm{O}$, ce qui écarte les deux autres noms.

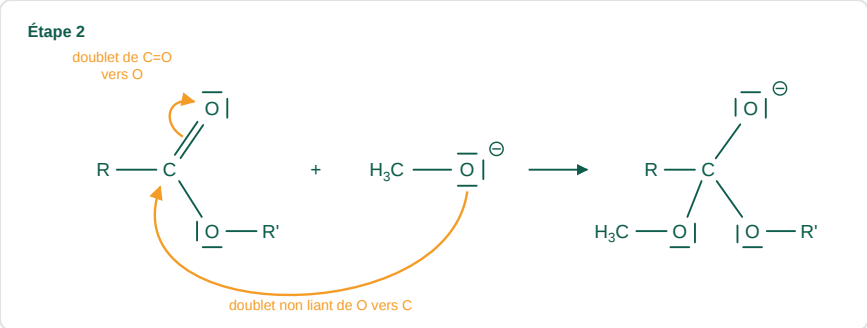
3 Compléter, sur l'annexe, l'étape 2 du mécanisme de transestérification à l'aide de flèches courbes.

L'oxygène de l'ion $\mathrm{CH_3O^-}$ est un site donneur de doublet ; le carbone du groupe ester, lié à deux oxygènes plus électronégatifs, est un site accepteur.

Deux flèches courbes : d'un doublet non liant de O (ion $\mathrm{CH_3O^-}$) vers C ; d'un doublet de $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ vers O, qui devient porteur de la charge négative.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liaison), jamais d'un atome ni d'une charge, et pointe vers l'atome accepteur. Tracée dans l'autre sens, elle ne rapporte aucun point.

MÉTHODE
Comparer réactifs et produit : une liaison formée et une liaison rompue imposent deux flèches. Sans la seconde, le carbone aurait cinq liaisons.



3 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape 2

4 Justifier le terme de catalyse basique associé à la transestérification et préciser l'espèce chimique qui en est à l'origine.

L'ion hydroxyde HO^- est consommé à l'étape 1 puis régénéré à l'étape 4 : c'est un catalyseur.

À l'étape 1, il capte un ion H^+ du méthanol : c'est une base, d'où le terme de catalyse basique.

Le catalyseur est l'ion hydroxyde HO^-, apporté par l'hydroxyde de potassium KOH.

COMPRENDRE
Un catalyseur accélère la transformation sans figurer dans son équation. Ici il fabrique l'ion méthanolate, bien meilleur donneur de doublet que le méthanol.

5 Justifier qu'une transestérification de l'huile de colza soit nécessaire avant son incorporation au gazole.

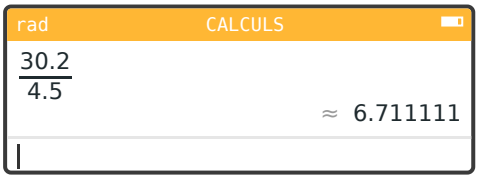
Données utiles viscosité à 40 °C : gazole 2 à 4,5, huile de colza 30,2, Diester 4,5 ; indice de cétane : gazole 51, huile de colza 35, Diester 49 à 51

L'huile de colza est environ sept fois plus visqueuse que le gazole (30,2 contre 4,5 au plus) et son indice de cétane est trop faible (35 contre 51) : elle s'écoule mal et s'auto-enflamme difficilement.

Le Diester a une viscosité (4,5) et un indice de cétane (49 à 51) voisins de ceux du gazole, contrairement à l'huile.

COMPRENDRE
Le tableau donne la viscosité en « mm/s » : l'unité correcte d'une viscosité cinématique est le $mm^2 \cdot s^{-1}$. Cette coquille ne change rien à la comparaison, faite entre valeurs de même unité.

À LA CALCULATRICE



6 Déterminer le volume de Diester obtenu théoriquement à partir de 1150 kg d'huile si la transestérification est totale. Expliquer un éventuel écart avec les 1200 L annoncés.

Données utiles $m_h = 1150\ \text{kg}$; $M_h = 884\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_D = 296\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_D = 880\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3} = 880\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Méthanol en excès, transformation totale : d'après l'équation, $n_D = 3\,n_h$ avec $n_h = \dfrac{m_h}{M_h}$.

Comme $m_D = n_D\,M_D$ et $V_D = \dfrac{m_D}{\rho_D}$:

$$V_D = \frac{3\,m_h\,M_D}{M_h\,\rho_D} = \frac{3\times 1150\times 10^3\times 296}{884\times 880} = 1{,}31\times 10^3\ \text{L}$$

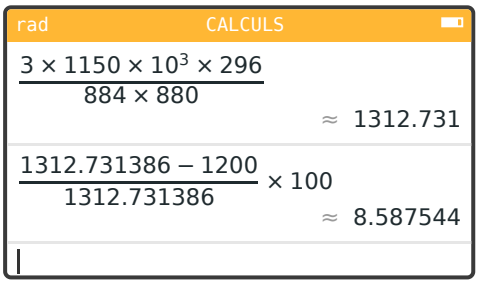
Le schéma annonce environ 9 % de moins : en pratique la transformation n'est pas totale et la séparation entraîne des pertes ; de plus l'huile réelle est un mélange d'esters, pas du trioléate pur.

$V_D = 1{,}31\times 10^3$ L, supérieur aux 1200 L annoncés : rendement réel inférieur à 100 %, huile assimilée à un seul constituant.

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 de l'équation (on trouverait 438 L), ou garder la masse en kg avec des masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses molaires et la masse volumique. Pour obtenir des litres, on écrit $\rho_D = 880\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: un $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vaut exactement un $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



7 Citer un avantage et un inconvénient à l'ajout d'un agrocarburant comme le Diester dans le gazole.

Avantage : ressource renouvelable, au bilan carbone réputé meilleur que celui du gazole fossile, et presque sans soufre (environ 0 contre 350 mg/kg).

Inconvénient : sa production occupe des terres cultivables, au détriment des cultures alimentaires.

Les drones grand public

Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1 **a.** Identifier les éléments de la chaîne de transmission des images. **b.** Calculer l'atténuation du signal à 10 m. **c.** En déduire la puissance maximale reçue par le téléphone à 10 m. **d.** Le débit théorique maximal permet-il de visualiser la vidéo en direct ?

Données utiles $A = 40 + 20 \times \log(d)$; $A = 10 \times \log\left(\frac{P_e}{P_r}\right)$; $P_{e,\max} = 100$ mW ; débit maximal 54 Mbits/s ; webcam 1280×720 pixels, 30 images par seconde, 24 bits par pixel

a. La chaîne de transmission comporte trois éléments :

- l'émetteur : le drone (sa webcam fournit les images, son antenne WiFi les émet) ;
- le canal de transmission : l'air, où se propage librement une onde électromagnétique de fréquence 2,4 GHz ;
- le récepteur : le téléphone portable.

b. Pour $d = 10$ m : $A = 40 + 20 \times \log(10) = 40 + 20 \times 1$

$$A = 60 \text{ dB}$$

c. De $A = 10 \times \log\left(\frac{P_e}{P_r}\right)$ on tire $\frac{P_e}{P_r} = 10^{A/10}$, donc $P_r = P_e \times 10^{-A/10}$.

La puissance reçue est maximale quand la puissance émise l'est, soit $P_e = 100$ mW :

$$P_r = 100 \times 10^{-60/10} = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mW}$$

$$P_r = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mW} = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ W}$$

d. Une image contient 1280×720 pixels codés chacun sur 24 bits, et il faut transmettre 30 images par seconde. Le débit binaire nécessaire est :

$$D = 1280 \times 720 \times 24 \times 30 = 6{,}6 \times 10^8 \text{ bits/s} \approx 664 \text{ Mbits/s}$$

$D \approx 664$ Mbits/s > 54 Mbits/s : le débit théorique maximal ne permet pas de visualiser en direct cette vidéo non compressée.

PIÈGE

Ici « log » est le logarithme décimal : sa réciproque est 10^x, pas l'exponentielle. Une atténuation de 60 dB divise la puissance par 10^6, et non par 60.

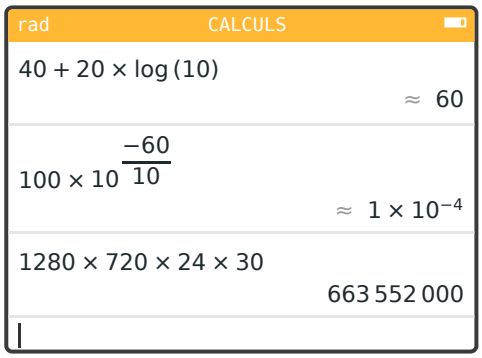
COMPRENDRE

Chaîne de transmission et débit binaire d'une vidéo ne figurent plus au programme actuel de spécialité ; le calcul d'une atténuation en décibels reste exigible. P_r s'écrit avec deux chiffres significatifs, comme la distance 10 m.

MÉTHODE

Débit d'une vidéo = pixels par image × bits par pixel × images par seconde. En pratique la vidéo est compressée avant l'envoi, ce qui rend le direct possible.

À LA CALCULATRICE



1.2 **a.** Comparer la fréquence émise par le drone et la fréquence reçue par le téléphone quand le drone s'éloigne ; estimer la variation relative de fréquence. **b.** Calculer la longueur d'onde des signaux WiFi. **c.** Un tronc d'arbre peut-il diffracter ces ondes ? **d.** Condition d'interférences destructives et conséquence sur la puissance reçue. **e.** Indiquer, parmi $\frac{T}{2}$, T, kT, $kT+\frac{T}{2}$ et $k\frac{T}{2}$, les valeurs de Δt qui donnent des interférences destructives.

Données utiles $f_R - f_E = \pm\frac{v}{c} f_E$; $v \approx 3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $c = 3{,}0\times10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $f_E = 2{,}4$ GHz ; $\Delta t = \tau_1 - \tau_2$; k entier naturel

a. Le drone (émetteur) s'éloigne du téléphone (récepteur) : la fréquence reçue est plus petite que la fréquence émise, $f_R < f_E$. Le signe à retenir est donc « $-$ » : $f_R - f_E = -\frac{v}{c} f_E$.

$$\frac{|f_R - f_E|}{f_E} = \frac{v}{c} = \frac{3}{3{,}0\times10^8}$$

$f_R < f_E$; variation relative $\frac{|f_R - f_E|}{f_E} \approx 1\times10^{-8}$, tout à fait négligeable.

b. $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3{,}0\times10^8}{2{,}4\times10^9}$

$\lambda = 0{,}13$ m, soit environ 13 cm

c. La diffraction est nette lorsque la dimension de l'obstacle est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, ou plus petite. Le diamètre d'un tronc d'arbre vaut quelques dizaines de centimètres, comme $\lambda \approx 13$ cm.

Oui : un tronc d'arbre est susceptible de diffracter les ondes WiFi.

d. Les interférences sont destructives là où les deux ondes arrivent en opposition de phase, c'est-à-dire lorsque la différence de marche vaut un nombre impair de demi-longueurs d'onde :

$$\delta = (2k+1)\frac{\lambda}{2} \quad (k \text{ entier})$$

Si $\delta = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$, les ondes se compensent : la puissance reçue par le téléphone est minimale (très faible, voire nulle).

e. L'onde qui suit A-C-B arrive avec le retard $\Delta t = \frac{\delta}{c}$. Comme $\lambda = cT$, la condition précédente s'écrit :

$$\Delta t = (2k+1)\frac{T}{2} = kT + \frac{T}{2}$$

- $kT + \frac{T}{2}$ convient, ainsi que $\frac{T}{2}$ qui en est le cas $k = 0$;
- T et kT : retard multiple de la période, ondes en phase, interférences constructives ;
- $k\frac{T}{2}$: pour k pair on retrouve un multiple de T, la condition n'est donc pas assurée.

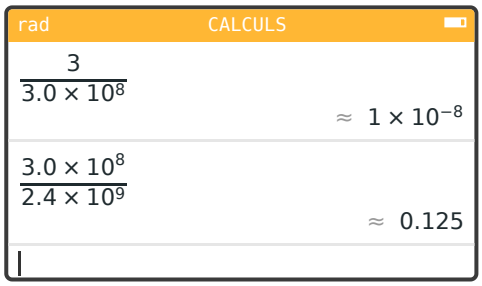
Interférences destructives pour $\Delta t = \frac{T}{2}$ et $\Delta t = kT + \frac{T}{2}$.

PIÈGE
Convertir 2,4 GHz en $2{,}4\times10^9$ Hz. Pour le tronc, il faut proposer soi-même un ordre de grandeur du diamètre et le comparer à λ : répondre « oui » sans cette comparaison ne rapporte rien.

COMPRENDRE
L'écart Doppler vaut ici $f_E - f_R = 2{,}4\times10^9 \times 10^{-8} = 24$ Hz, sur 2,4 GHz : il ne gêne pas la liaison. La vitesse « de l'ordre de 3 m/s » ne permet qu'un chiffre significatif.

MÉTHODE
Interférences : retard multiple de T (ou $\delta = k\lambda$), ondes en phase, constructives ; retard égal à un nombre impair de demi-périodes, opposition de phase, destructives. Pour trier des propositions, tester $k = 0$, 1, 2.

À LA CALCULATRICE



2.1 **a.** À partir des courbes, établir l'expression $v_z(t)$ de la coordonnée verticale du vecteur vitesse. **b.** Comparer qualitativement les valeurs du poids $\vec{P}$ et de la poussée $\vec{F}$ lors du décollage. **c.** Calculer la valeur de la force de poussée. **d.** Quelle masse maximale de webcam m_w le drone peut-il emporter pour que le décollage reste possible ?

Données utiles $m = 110$ g ; $g = 9{,}8\ \text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$; courbe 1 : $z(t) = 1{,}0 \times t^2$; courbe 2 : $a_z = 2{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ (constante)

a. La courbe 1 est modélisée par $z(t) = 1{,}0 \times t^2$. Or $v_z = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}$, donc $v_z(t) = 2 \times 1{,}0 \times t$.

Vérification avec la courbe 2 : $a_z = \dfrac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t} = 2{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, valeur constante bien lue sur le graphique.

$v_z(t) = 2{,}0 \times t$ (avec v_z en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et t en s)

b. Système : le drone (masse m constante). Référentiel : terrestre, supposé galiléen. Deuxième loi de Newton : $\vec{P} + \vec{F} = m\,\vec{a}$.

En projection sur l'axe (Oz) orienté vers le haut : $-P + F = m\,a_z$. Comme $a_z > 0$, on a $F - P > 0$.

$F > P$: la poussée l'emporte sur le poids.

c. $F = m\,a_z + P = m\,(a_z + g)$

$$F = 0{,}110 \times (2{,}0 + 9{,}8)$$

$F = 1{,}3$ N

d. La poussée garde la même valeur. Avec la webcam, le décollage reste possible tant que la poussée dépasse le poids total : $F > (m + m_w)\,g$, soit

$$m_w < \frac{F}{g} - m = \frac{m\,a_z}{g} = \frac{0{,}110 \times 2{,}0}{9{,}8} = 0{,}022\ \text{kg}$$

$m_{w,\max} \approx 0{,}022$ kg, soit environ 22 g

PIÈGE

Convertir la masse : 110 g = 0,110 kg. Écrire $F = m\,a_z$ en oubliant le poids donne 0,22 N, valeur inférieure au poids (1,1 N) : le drone ne décollerait pas.

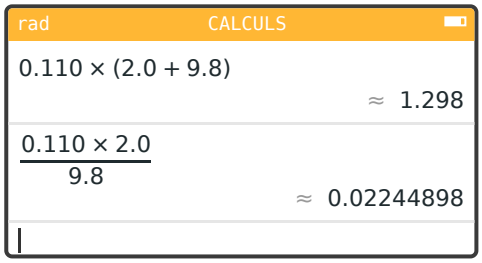
COMPRENDRE

Remplacer F par $m\,(a_z + g)$ avant le calcul évite de réutiliser la valeur arrondie 1,3 N, qui donnerait 23 g. Deux chiffres significatifs, comme a_z et g.

MÉTHODE

Pour obtenir une vitesse à partir d'un graphique modélisé, dériver l'équation de $z(t)$; contrôler ensuite en dérivant de nouveau, ce qui doit redonner l'accélération lue sur l'autre courbe.

À LA CALCULATRICE



2.2 **a.** Proposer une schématisation légendée de la situation. **b.** Établir les équations horaires $x(t) = v_0 \times t$ et $z(t) = -\frac{1}{2}\,g \times t^2 + h$. **c.** Déterminer le temps dont dispose l'opérateur avant que le drone ne touche le sol. **d.** Le drone tombe-t-il dans la piscine si la communication n'est pas rétablie ?

Données utiles $h = 7{,}0$ m ; $v_0 = 4{,}0$ m · s^{-1} ; $d = 20$ m ; $L = 5$ m ; $g = 9{,}8$ m · s^{-2}

a. Voir le schéma : repère (O ; x, z) avec O au sol, à la verticale du drone à $t = 0$, axe (Ox) horizontal dirigé vers la piscine, axe (Oz) vertical vers le haut. Y figurent G à l'altitude h, le vecteur $\vec{v}_0$ horizontal, le champ $\vec{g}$, la distance d et la largeur L.

b. Système {drone}, référentiel terrestre supposé galiléen. En chute libre, la seule force est le poids. Deuxième loi de Newton : $m\,\vec{g} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$:

$$a_x = 0 \qquad a_z = -g$$

On intègre ($\vec{a} = \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$), avec à $t = 0$ une vitesse horizontale : $v_x(0) = v_0$ et $v_z(0) = 0$.

$$v_x = v_0 \qquad v_z = -g\,t$$

On intègre encore ($\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}$), avec à $t = 0$ la position $x(0) = 0$ et $z(0) = h$.

$$x(t) = v_0 \times t \text{ et } z(t) = -\frac{1}{2}\,g \times t^2 + h$$

c. Au sol l'altitude est nulle : on cherche la date t_S telle que $z(t_S) = 0$, soit $\frac{1}{2}\,g\,t_S^2 = h$. On garde la solution positive :

$$t_S = \sqrt{\frac{2h}{g}} = \sqrt{\frac{2 \times 7{,}0}{9{,}8}}$$

$t_S = 1{,}2$ s : l'opérateur dispose d'environ 1,2 s.

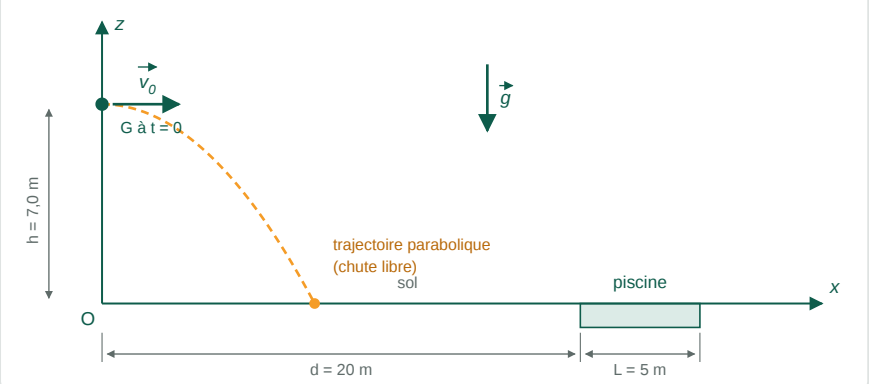
d. Abscisse du point de chute : $x_S = v_0 \times t_S = 4{,}0 \times \sqrt{\frac{2 \times 7{,}0}{9{,}8}} = 4{,}8$ m.

La piscine s'étend de $x = d = 20$ m à $x = d + L = 25$ m.

$x_S = 4{,}8$ m < 20 m : le drone ne tombe pas dans la piscine, il touche le sol environ 15 m avant.

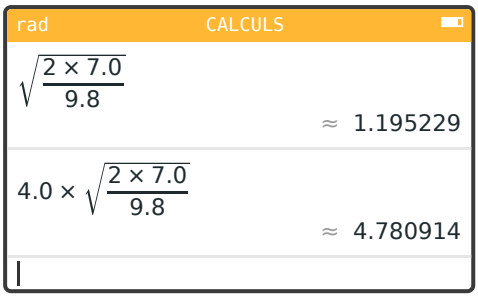
PIÈGE
Chaque primitive apporte une constante, à déterminer avec les conditions initiales. Oublier $z(0) = h$ donne $z = -\frac{1}{2}\,g\,t^2$, et l'équation $z = 0$ n'a plus de sens.

COMPRENDRE
La masse se simplifie : la durée de chute ne dépend ni de la masse ni de v_0, seulement de h et de g. La vitesse horizontale fixe uniquement la distance parcourue pendant cette durée.



2.2 · Schéma de la situation à $t = 0$, sans souci d'échelle (en orange : la trajectoire étudiée ensuite)

À LA CALCULATRICE



Adaptation du pH de l'eau d'un aquarium

Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Déterminer la valeur du pH de la solution « pH minus » diluée 50 fois, telle qu'elle est versée dans l'aquarium.

Données utiles $[H_3O^+]_0 = 3{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; facteur de dilution $F = 50$

Diluer d'un facteur F divise la concentration par F :

$$[H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_0}{F} = \frac{3{,}0}{50} = 6{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

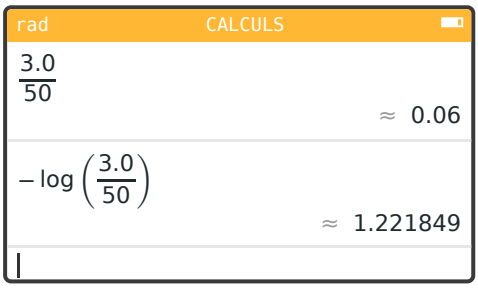
Par définition, $\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = -\log(6{,}0 \times 10^{-2})$.

$\text{pH} = 1{,}2$

PIÈGE
Calculer le pH de la solution commerciale ($-\log 3{,}0$, négatif) puis lui ajouter ou lui retrancher quelque chose. On dilue d'abord la concentration, on prend le logarithme ensuite.

COMPRENDRE
La concentration a deux chiffres significatifs : le pH se donne avec une décimale. L'eau de l'aquarium qui sert à diluer n'apporte presque rien : elle contient environ $10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions oxonium.

À LA CALCULATRICE



2.1 À l'aide des couples acide/base mis en jeu, écrire l'équation de la réaction entre l'acide carbonique et l'eau.

Données utiles couples H_2CO_3/HCO_3^- et H_3O^+/H_2O

L'acide H_2CO_3 cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Mettre une flèche simple. Avec un pK_a de 6,3, l'acide carbonique est un acide faible : sa réaction avec l'eau est limitée, d'où la double flèche.

2.2 Quel est l'effet de l'injection de dioxyde de carbone sur le pH de l'eau de l'aquarium ? Est-elle à conseiller à l'aquariophile débutant ?

Données utiles pH de l'aquarium : 6,7 le matin, 7,5 le soir ; pH maximal toléré par les néons cardinal et les scalaires : 7,0

Le dioxyde de carbone dissous forme de l'acide carbonique, qui réagit avec l'eau en produisant des ions H_3O^+ (Q2.1). La concentration $[H_3O^+]$ augmente, donc le pH diminue.

Le soir, le pH (7,5) dépasse la limite de 7,0 supportée par les néons et les scalaires : il faut le faire baisser. L'acide carbonique étant faible, la baisse est progressive, et le kit peut être piloté par une électrovanne et un pH-mètre.

L'injection de CO_2 fait diminuer le pH ; elle est à conseiller, à condition de la réguler avec un pH-mètre.

COMPRENDRE
Les deux équilibres s'enchaînent : plus de CO_2 dissous donne plus de H_2CO_3, donc plus de H_3O^+. Toute réponse argumentée à partir des documents (intérêt et risque d'un excès) est recevable.

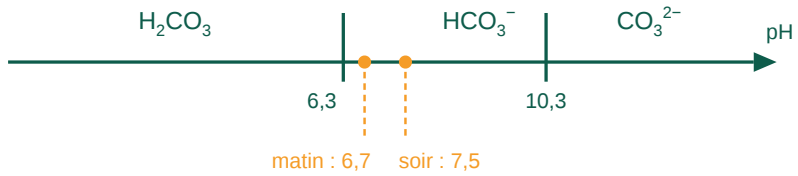
2.3 Tracer, sur un axe gradué, les domaines de prédominance de H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}. Déterminer l'espèce prédominante le matin et le soir dans l'eau de l'aquarium.

Données utiles $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6{,}3$; $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$; pH = 6,7 le matin et 7,5 le soir

Pour un couple, l'acide prédomine si $pH < pK_a$ et la base si $pH > pK_a$. On obtient le diagramme ci-contre.

Le matin comme le soir, $6{,}3 < pH < 10{,}3$.

L'espèce prédominante est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, le matin et le soir.



2.3 · Domaines de prédominance, avec les pH du matin et du soir

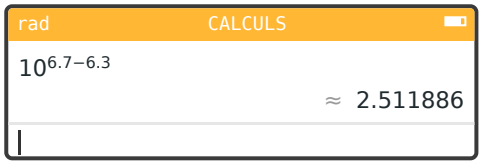
COMPRENDRE

Prédominante ne veut pas dire seule. Le matin, $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{pH-pK_{a1}} = 10^{0,4} \approx 2{,}5$: il reste beaucoup d'acide carbonique, car le pH est proche de pK_{a1}.

MÉTHODE

Placer les pK_a par ordre croissant sur l'axe des pH ; l'espèce la plus acide occupe la gauche, puis on avance d'une espèce à chaque pK_a franchi.

À LA CALCULATRICE



3.1 L'ajout d'un quart de bâton de craie dans un aquarium de 100 L à pH = 3,0 permet-il d'obtenir une solution neutre ? La réaction entre les ions carbonate et les ions oxonium, formant de l'acide carbonique et de l'eau, est supposée totale.

Données utiles $V = 100$ L ; $pH_i = 3{,}0$; masse d'un bâton : environ 10 g ; $M(CaCO_3) = 100$ g · mol^{-1}

Équation de la réaction :

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow H_2CO_3(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Ions carbonate apportés par un quart de bâton ($m = 10 \div 4 = 2{,}5$ g), une mole de $CaCO_3$ libérant une mole de CO_3^{2-} :

$$n(CO_3^{2-}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2{,}5}{100} = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Ions oxonium présents au départ : $n_i(H_3O^+) = 10^{-pH_i} \times V = 10^{-3,0} \times 100 = 0{,}10$ mol.

Comme $\frac{n_i(H_3O^+)}{2} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} > n(CO_3^{2-})$, l'ion carbonate est le réactif limitant. Il consomme $2 \times 2{,}5 \times 10^{-2} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'ions oxonium ; il en reste :

$$n_f(H_3O^+) = 0{,}10 - 5{,}0 \times 10^{-2} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{100} = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où $pH_f = -\log(5{,}0 \times 10^{-4}) = 3{,}3$.

$pH_f = 3{,}3$, très inférieur à 7 : un quart de bâton de craie ne suffit pas à rendre la solution neutre.

PIÈGE

Oublier le coefficient 2 : chaque ion carbonate capte deux ions oxonium. Sans lui, on trouve 0,075 mol restante et un pH faux.

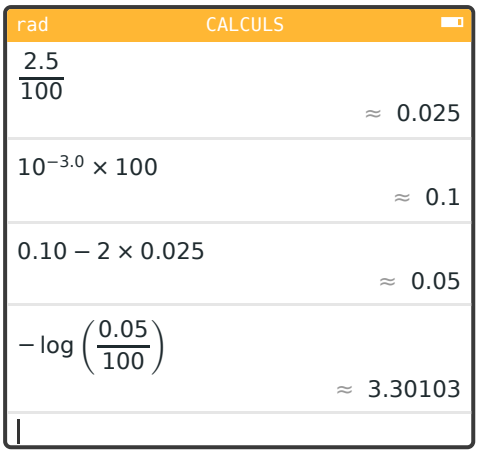
COMPRENDRE

La moitié des ions oxonium a disparu et le pH ne monte que de $\log 2 \approx 0{,}3$. L'échelle de pH est logarithmique : gagner une unité demande de diviser $[H_3O^+]$ par 10.

MÉTHODE

Question ouverte : 1) équation de la réaction ; 2) quantités initiales des deux réactifs ; 3) réactif limitant ; 4) quantité restante, concentration puis pH ; 5) réponse à la question posée.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer l'espèce prédominante après traitement. La modélisation choisie est-elle pertinente ?

Données utiles $\mathrm{pH}_f = 3{,}3$ (Q3.1) ; diagramme de prédominance (Q2.3)

Après traitement, $\mathrm{pH}_f = 3{,}3 < \mathrm{p}K_{a1} = 6{,}3$: l'espèce prédominante est l'acide carbonique $\mathrm{H_2CO_3}$.

Le modèle suppose que chaque ion carbonate est transformé jusqu'à $\mathrm{H_2CO_3}$. C'est cohérent avec le diagramme : à pH = 3,3, les ions $\mathrm{HCO_3^-}$ et $\mathrm{CO_3^{2-}}$ sont ultra-minoritaires.

En revanche, la situation étudiée (pH = 3,0) est très éloignée de l'aquarium réel, dont le pH vaut 6,7 à 7,5 : dans ce domaine, c'est $\mathrm{HCO_3^-}$ qui prédomine et la transformation s'arrêterait surtout à cet ion.

$\mathrm{H_2CO_3}$ prédomine : le modèle est cohérent pour une eau à pH = 3,0, mais il ne décrit pas l'aquarium réel (pH voisin de 7).

COMPRENDRE
Une modélisation se juge en confrontant son résultat à ses hypothèses. Ici l'hypothèse (produit : $\mathrm{H_2CO_3}$) s'accorde avec le pH final ; c'est la situation de départ choisie qui n'est pas réaliste.

4 Compléter le tableau de l'annexe en indiquant les numéros des techniques qui font diminuer ou augmenter le pH.

Les techniques n° 1 (ions $\mathrm{H_3O^+}$) et n° 2 ($\mathrm{CO_2}$, qui forme un acide) apportent une espèce acide ; les techniques n° 3 (ions $\mathrm{HO^-}$) et n° 4 (ions $\mathrm{CO_3^{2-}}$) apportent une base, qui consomme des ions $\mathrm{H_3O^+}$.

Diminuer le pH : techniques n° 1 et n° 2. Augmenter le pH : techniques n° 3 et n° 4.

Techniques permettant de diminuer le pH de l'eau	**n° 1 et n° 2**
Techniques permettant d'augmenter le pH de l'eau	**n° 3 et n° 4**

4 · Annexe complétée

5 Synthèse : expliquer la variation de pH de 6,7 à 7,5 observée en journée, puis indiquer laquelle des quatre techniques convient pour réguler le pH de l'aquarium considéré.

Données utiles pH toléré : néon cardinal 5,0 à 7,0 ; scalaire 4,5 à 7,0 ; guppy 6,0 à 8,0 ; variation maximale admise : 0,5 unité de pH

Variation du pH. Le jour, les plantes éclairées absorbent par photosynthèse plus de CO_2 que la respiration (plantes et poissons) n'en rejette : la concentration en CO_2 dissous diminue. L'équilibre $CO_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2CO_3\,(aq)$ évolue alors dans le sens de la disparition de H_2CO_3, puis l'équilibre $H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$ évolue dans le sens inverse, ce qui consomme des ions H_3O^+. Le pH augmente donc du matin au soir. La nuit, seule la respiration subsiste : le CO_2 s'accumule et le pH redescend.

Choix de la technique. L'écart est de $7{,}5 - 6{,}7 = 0{,}8$ unité, supérieur à 0,5, et le pH du soir dépasse 7,0, maximum toléré par les néons et les scalaires. Pour convenir aux trois espèces, le pH doit rester entre 6,0 et 7,0 : il faut limiter sa hausse en journée. Les techniques n° 3 et n° 4 l'augmenteraient. La technique n° 1 l'abaisse, mais brutalement (acide fort). La technique n° 2 remplace le CO_2 consommé par les plantes ; programmée en journée et asservie à un pH-mètre, elle agit sur la cause même de la hausse.

La hausse du pH vient de la consommation de CO_2 par photosynthèse ; la technique n° 2 (injection de CO_2 régulée) convient.

PIÈGE
Se contenter de « les plantes consomment du CO_2 donc le pH monte ». La consigne demande de s'appuyer sur les équilibres : il faut citer les deux équations et le sens d'évolution de chacune.

MÉTHODE
Synthèse : une idée par phrase, dans l'ordre cause, équilibre, conséquence sur le pH ; puis éliminer les techniques une à une avec un argument tiré des documents, et conclure sur celle qui reste.

Spécialité : Réparation des bétons armés carbonatés

Bac S 2016 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Expliquer comment savoir si un morceau de béton est carbonaté.

Données utiles béton sain : pH entre 12 et 14 ; béton carbonaté : pH voisin de 8 ; phénolphtaléine : incolore si pH < 8, rose au-delà

La carbonatation consomme les ions hydroxyde HO^- du béton : son pH passe de 12-14 (béton sain) à environ 8 (béton carbonaté).

On prélève un échantillon et on pulvérise de la phénolphtaléine sur la tranche :

- zone **rose** : pH élevé, le béton est sain ;
- zone **incolore** : le pH a chuté, le béton est carbonaté.

Le béton carbonaté est celui qui reste incolore après pulvérisation de phénolphtaléine.

COMPRENDRE

Un indicateur coloré change de teinte selon le pH. Ici la teinte rose signale un milieu nettement basique, celui où les armatures en acier restent protégées par leur couche d'oxydes.

2 Montrer que la réfection de 1 m² de façade consiste à réalcaliniser environ $2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$ de béton. Problème : évaluer la durée du traitement par réalcalinisation régénérant tous les ions hydroxyde perdus pour 1 m² de parement, puis commenter.

Données utiles $S = 1\ \text{m}^2$; 30 kg de Ca(OH)_2 par m³ de béton ; $M(\text{Ca(OH)}_2) = 74\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; charge d'une mole d'électrons : $96\,500$ C ; densité de courant : 0,5 à 1 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$; $I = \dfrac{Q}{\Delta t}$

Question 2. Sur la photographie du document 3, la zone restée incolore s'étend de la surface extérieure jusqu'à la graduation 2,5 cm environ : le béton est carbonaté sur une profondeur $p \approx 2{,}5\ \text{cm} = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}$.

Volume à traiter pour une surface S : $V = S \times p = 1 \times 2{,}5 \times 10^{-2}$

$V = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$, valeur attendue.

Problème. On cherche la quantité d'ions HO^- perdus dans le volume V, puis la charge électrique qui les régénère, enfin la durée de l'électrolyse.

Ions hydroxyde à régénérer

- Masse d'hydroxyde de calcium initialement présente dans V : $m = 30 \times 2{,}5 \times 10^{-2} = 0{,}75\ \text{kg} = 7{,}5 \times 10^2\ \text{g}$
- Quantité de matière : $n(\text{Ca(OH)}_2) = \dfrac{m}{M} = \dfrac{7{,}5 \times 10^2}{74} = 10\ \text{mol}$
- D'après $\text{Ca(OH)}_2\,(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{HO}^-\,(\text{aq})$, chaque mole d'hydroxyde de calcium disparue correspond à deux moles d'ions hydroxyde : $n(\text{HO}^-) = 2\,n(\text{Ca(OH)}_2) = 20\ \text{mol}$

Charge électrique nécessaire

- Réaction à la cathode : $\text{O}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O} + 4\,\text{e}^- \longrightarrow 4\,\text{HO}^-$. Un électron échangé forme un ion hydroxyde : $n(e^-) = n(\text{HO}^-) = 20\ \text{mol}$
- $Q = n(e^-) \times 96\,500 = 20{,}3 \times 96\,500 = 2{,}0 \times 10^6\ \text{C}$

Durée du traitement

- Pour $S = 1\ \text{m}^2$, l'intensité est comprise entre $I_{\min} = 0{,}5\ \text{A}$ et $I_{\max} = 1\ \text{A}$.
- $\Delta t = \dfrac{Q}{I}$, donc :

$$\Delta t_{\min} = \frac{Q}{I_{\max}} = \frac{1{,}96 \times 10^6}{1} = 2{,}0 \times 10^6\ \text{s}, \text{ soit } \frac{1{,}96 \times 10^6}{24 \times 3600} \approx 23 \text{ jours}$$

$$\Delta t_{\max} = \frac{Q}{I_{\min}} = \frac{1{,}96 \times 10^6}{0{,}5} = 3{,}9 \times 10^6\ \text{s}, \text{ soit environ 45 jours}$$

Commentaire

Le document 4 annonce une à deux semaines ; on trouve trois à six semaines, soit environ trois fois plus. L'ordre de grandeur est cohérent, et l'écart s'explique par les hypothèses retenues :

- on a supposé que tout l'hydroxyde de calcium avait disparu sur 2,5 cm et qu'il fallait régénérer la totalité des ions ; en pratique il suffit de ramener le pH à une valeur où l'acier est protégé ;
- la durée annoncée est une valeur usuelle, sans précision sur la profondeur carbonatée ; celle de ce béton de 1950 est sans doute plus grande que la moyenne.

Le traitement reste adapté : l'armature se trouve vers 5,5 cm de profondeur, le front de carbonatation ne l'a pas atteinte.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 entre Ca(OH)_2 et HO^-, laisser 30 kg en kilogrammes avec M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ou associer la plus grande intensité à la plus longue durée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 30 kg, 74 et 2,5 cm ; la densité de courant n'en a qu'un, d'où un simple encadrement. Les valeurs intermédiaires restent dans la calculatrice (20,27 mol et non 20).

COMPRENDRE
Le thème « matériaux » de l'ancien enseignement de spécialité a disparu, mais les outils utilisés ici (électrolyse, $Q = I\,\Delta t$, charge d'une mole d'électrons) figurent au programme actuel de Terminale.

$2{,}0 \times 10^6\ \text{s} \leqslant \Delta t \leqslant 3{,}9 \times 10^6\ \text{s}$, soit entre 23 et 45 jours (trois à six semaines) : plus long que la durée usuelle d'une à deux semaines.

À LA CALCULATRICE

