Amérique du Sud 2006

EXERCICE I. DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITÉ D'UN INDICATEUR COLORÉ : LE VERT DE BROMOCRÉSOL (4 points)

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré acido-basique. C'est un couple acide-base dont l'acide HInd et la base Ind^- possèdent deux couleurs différentes : la forme acide est jaune tandis que la forme basique est bleue.
Le but de cet exercice est de déterminer la valeur de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par deux méthodes différentes.

1. Détermination de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par pH-métrie.

On dispose d'une solution commerciale S de vert de bromocrésol à 0,02 % en solution aqueuse. La concentration molaire en soluté apporté de cette solution est $c = 2{,}9 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}.
Après avoir étalonné un pH-mètre, on mesure le pH d'un volume V = 100,0 mL de la solution S, on trouve un pH égal à 4,2.

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.

1.2. Calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide HInd et l'eau (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique).

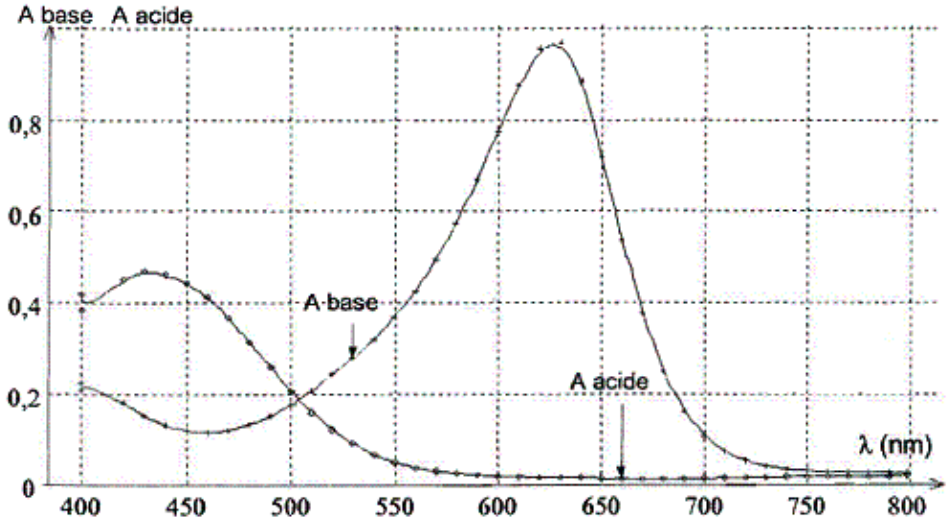
1.3. Calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. La transformation de l'acide HInd avec l'eau est-elle totale ?

1.4. Établir l'expression de la constante d'acidité K_A de l'indicateur en fonction du *pH* de la solution et de la concentration molaire en soluté apporté *c* de la solution S.

1.5. Calculer la valeur de K_A . En déduire la valeur du pK_A du vert de bromocrésol.

2. Détermination de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par spectrophotométrie.

À l'aide d'un spectrophotomètre, on relève l'absorbance des formes acide et basique du vert de bromocrésol. On obtient les courbes suivantes :

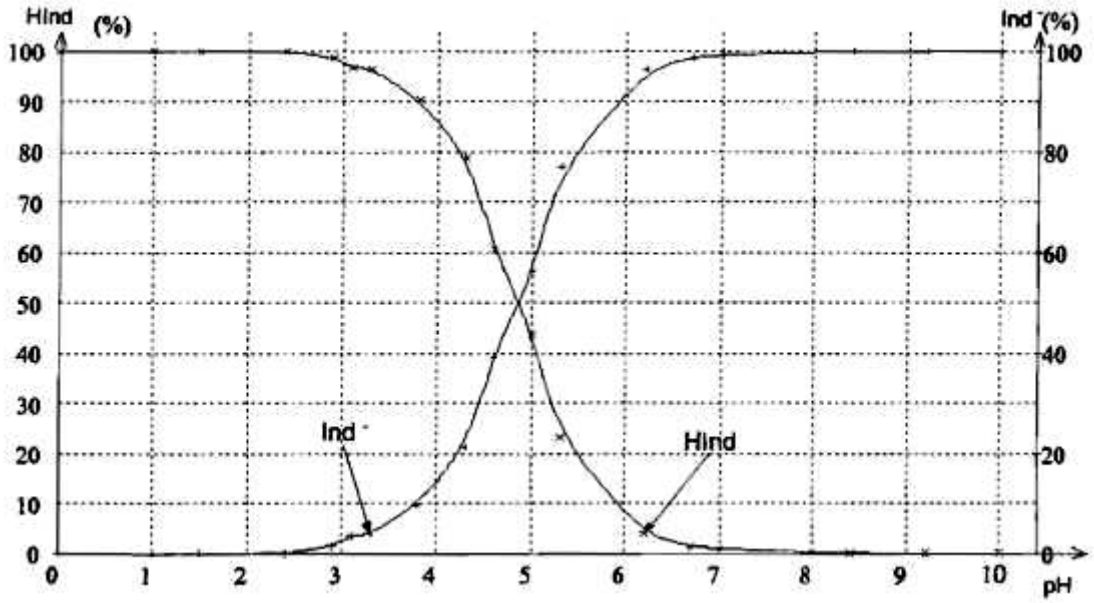


2.1. À quelle longueur d'onde λ faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique du vert de bromocrésol soit maximale ?

2.2.*On utilise seize solutions de volumes identiques mais de pH différents dans lesquelles on ajoute le même volume de la solution commerciale S de vert de bromocrésol. Après avoir réglé le spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de ces seize solutions (résultats voir tableau).*

Solution n°	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
pH	*1,5*	*2,4*	*2,9*	*3,1*	*3,3*	*3,8*	*4,3*	*4,6*
Absorbance	*0*	*0*	*0,013*	*0,032*	*0,036*	*0,094*	*0,206*	*0,382*
Teinte de la solution	*jaune*	*jaune*	*jaune*	*jaune*	*jaune*	*verte*	*verte*	*verte*
Solution n°	*9*	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*	*16*
pH	*5,0*	*5,3*	*6,2*	*6,7*	*7,0*	*8,4*	*9,2*	*10,0*
Absorbance	*0,546*	*0,746*	*0,790*	*0,886*	*0,962*	*0,970*	*0,970*	*0,970*
Teinte de la solution	*verte*	*verte*	*bleue*	*bleue*	*bleue*	*bleue*	*bleue*	*bleue*

À partir des mesures du tableau précédent, il est possible de calculer les pourcentages de forme acide et de forme basique présentes dans chacune des seize solutions et ainsi de construire le diagramme de distribution des espèces du couple HInd/Ind⁻.



2.2.En quel point du diagramme de distribution des espèces a-t-on [HInd] = [Ind $^-$] ? En déduire la valeur du pK_A du vert de bromocrésol.
2.3.Tracer le diagramme de prédominance du couple HInd/Ind $^-$.
2.4.Évaluer, à l'aide du tableau, l'intervalle des valeurs de *pH* pour lesquelles le vert de bromocrésol prend sa teinte sensible. Comment appelle-t-on cet intervalle ?

On considère que le vert de bromocrésol prend sa teinte acide lorsque $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 10$ *et qu'il prend sa teinte basique lorsque* $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$.

2.5.En utilisant la relation $pH = pK_A + \lg\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, déterminer par le calcul l'intervalle de *pH* pour lequel [Hlnd] et [Ind $^-$] sont considérées voisines. Comparer cet intervalle à celui évalué précédemment.

Amérique du sud 2006 EXERCICE I. TITRAGE DES IONS CUIVRE(II) (4 points)

Le sulfate de cuivre a des propriétés fongicides connues depuis fort longtemps. Il intervient par exemple dans la "bouillie bordelaise", préparation destinée à protéger les vignes du mildiou (maladie de la vigne provoquée par un champignon). Mais le cuivre est aussi un oligoélément, indispensable au métabolisme. Des études ont montré que du sulfate de cuivre mélangé en très faible quantité aux aliments (quelques dizaines de mg/kg) favorise la croissance des porcs et des poulets de chair.
Au cours d'une séance de travaux pratiques, on souhaite déterminer la concentration en ions cuivre (II) $Cu^{2+}(aq)$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre notée S dans la suite du texte. Les ions $Cu^{2+}(aq)$ colorent les solutions aqueuses en bleu.

1. À propos des dosages.

1.1. Que signifie "doser une espèce chimique" ?
1.2. *Pour déterminer la concentration en ions cuivre (II) d'une solution aqueuse, on peut réaliser un titrage.* Citer une autre méthode utilisable.

La solution S, très peu concentrée en ions $Cu^{2+}(aq)$, est pratiquement incolore. Pour déterminer la concentration des ions $Cu^{2+}(aq)$, on décide de réaliser un titrage.

2. Principe du titrage.

On fait réagir les ions cuivre (II) de la solution à titrer avec des ions iodure introduits en très large excès.
Il se forme du diiode et des ions complexes diiodocuprate $CuI_2^-(aq)$.
L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :

$$2Cu^{2+}(aq) + 6\,I^-(aq) = I_2(aq) + 2\,CuI_2^-(aq) \qquad \textbf{(réaction 1)}$$

Le diiode formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration bien déterminée.
L'équation de la réaction modélisant cette transformation, également supposée totale, s'écrit :

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) = 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad \textbf{(réaction 2)}$$

2.1. Le titrage des ions $Cu^{2+}(aq)$ réalisé est-il un titrage direct ou indirect ? Justifier.
2.2. Pourquoi les deux transformations doivent-elles être totales ?
2.3. Quelle autre caractéristique doit posséder la transformation 2 pour servir de support au titrage ?
2.4. Indiquer les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction 2 en précisant pour chaque couple l'oxydant et le réducteur.

3. Protocole.

Verser 20,0 mL de solution S dans un bécher. Mettre un barreau aimanté (turbulent) puis placer le bécher sur l'agitateur magnétique. Ajouter à la spatule de l'iodure de potassium KI(s) tout en agitant doucement. La solution se teinte en brun et se trouble. Le trouble provient de la formation d'un précipité d'iodure de cuivre CuI(s). Continuer à ajouter lentement l'iodure de potassium jusqu'à disparition totale du précipité. La solution brune est alors limpide et prête à être titrée. On admet que l'ajout d'iodure de potassium se fait sans variation du volume de la solution.
Réaliser le titrage de la solution S' obtenue par une solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution S' devient jaune pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène) puis poursuivre le titrage goutte à goutte jusqu'à disparition complète de la coloration bleue.

3.1 Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les 20,0 mL de solution S ? Justifier le choix.
3.2. Quelle est l'espèce chimique présente dans le bécher, responsable de la coloration brune de la solution ? Justifier.
3.3. Quel est le rôle de l'empois d'amidon (ou du thiodène) ?

4. Calcul de la concentration en ions cuivre $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.

4.1. Rappeler la définition du terme "équivalence" utilisé lors d'un titrage.

4.2. Montrer qu'à l'équivalence du titrage, la quantité $n(I_2)$ de diiode initialement présente dans la solution S' est liée à la quantité n_T de thiosulfate de potassium versée par la relation $n(I_2) = n_T / 2$
On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la transformation 2.

4.3. Application numérique : calculer la quantité de diiode initialement présente dans la solution S'.

Données : *concentration en ions thiosulfate de la solution titrante :* $\left[S_2O_3^{2-}{}_{aq}\right] = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Volume de thiosulfate de potassium versé à l'équivalence : $V_E = 12{,}0\ mL$

4.4. Quelle relation lie la quantité de diiode $n(I_2)$ calculée à la question précédente et la quantité n_0 d'ions $Cu^{2+}(aq)$ présente dans les 20,0 mL de solution S ? Calculer n_0.
On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la réaction 1.

4.5. En déduire la concentration en ions $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.

Amérique du Sud 2006

EXERCICE II. THERMOMÈTRE DE GALILÉE (5 points)

Galileo Galilei, dit Galilée (1564-1642) était un mathématicien, physicien et astronome italien. Célèbre pour ses travaux sur la chute des corps et pour ses observations célestes, il travailla aussi sur la mesure de la température. C 'est à partir de l'une de ses idées qu'a été confectionné le thermomètre dit de Galilée.



Cet exercice vise à comprendre le fonctionnement de ce thermomètre.

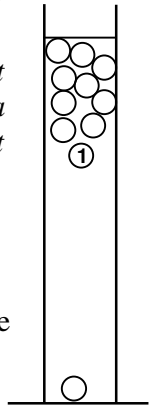
Cet objet décoratif est constitué d'une colonne remplie d'un liquide incolore et de plusieurs boules en verre soufflé, lestées par une petite masse métallique.

Le liquide contenu dans la colonne a une masse volumique ρ_ℓ(T) qui décroît fortement lorsque la température augmente. Les boules ont chacune le même volume mais possèdent des masses différentes. Un petit médaillon indiquant une température est accroché sous chacune d'elles. Chaque boule possède une masse ajustée de manière précise. Pour un modèle commercial courant, on trouve onze boules indiquant des températures comprises entre 17 °C et 27 °C.

Dans cet appareil, on peut observer que certaines boules sont situées en bas de la colonne et que d'autres flottent en haut. La température de la colonne est indiquée par la boule qui se trouve en équilibre dans le liquide c'est-à-dire par la plus basse des boules situées en haut de la colonne.

1. Principe de fonctionnement

On décide de construire un thermomètre. On utilise une éprouvette remplie d'une huile de masse volumique $\rho_\ell(T)$ dans laquelle on place des boules de même volume V_b mais de masses volumiques différentes. On constate que certaines boules flottent et d'autres coulent.



On s'intéresse dans cette partie à la boule 1 de volume V_b et de masse volumique ρ. On peut supposer que la masse volumique et le volume de cette boule sont quasiment indépendants de la température contrairement à ceux du liquide dans lequel elle est immergée. La boule 1 est immobile, en équilibre dans l'huile.

1.1. Faire un inventaire des forces s'exerçant sur la boule 1. Les représenter sur un schéma sans souci d'échelle.

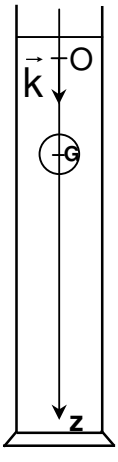
1.2. Exprimer ces différentes forces en fonction de ρ, ρ_ℓ(T), V_b et de g, l'intensité du champ de pesanteur.

1.3. Établir l'expression littérale de la masse volumique ρ que doit avoir la boule 1 pour rester immobile.

1.4. Expliquer pourquoi, hormis la boule 1, les boules restent les unes en haut de la colonne, les autres en bas.

1.5. Lorsque la température du liquide s'élève, la boule 1 se met en mouvement. Justifier dans quel sens.

2. Étude du mouvement d'une boule.



On utilise le même liquide que précédemment et on y place une seule boule de masse m de centre d'inertie G. Le liquide contenu dans l'éprouvette est à 18 °C, on constate qu'à cette température, la boule flotte. On chauffe alors légèrement le liquide jusqu'à 20 °C, on plonge à nouveau la boule à l'intérieur et on constate qu'elle descend le long de l'éprouvette. On prend pour origine des dates (t = 0 s) l'instant où on a plongé la boule dans le liquide. On modélise la valeur f de la force de frottement fluide du liquide sur la boule par f= k.v, avec v, la vitesse du centre d'inertie de la boule et k le coefficient de frottement. On définit un axe Oz dirigé vers le bas, le point O coïncide avec le centre d'inertie de la boule à l'instant de date t = 0 s.

2.1. Représenter, à l'aide d'un schéma, sans souci d'échelle, mais de façon cohérente, les forces s'exerçant sur la boule en mouvement.

2.2. *En utilisant la deuxième loi de Newton,* montrer que la vitesse $v(t)$ du centre d'inertie de la boule obéit à une équation différentielle de la forme : $\frac{dv}{dt} = A - B.v$. Donner les expressions littérales de A et de B en fonction de m, g, k, ρ_ℓ (T) et V_b.

2.3. Établir l'expression littérale de la vitesse limite atteinte par la boule.
On donne $A = 9{,}5 \times 10^{-3}\ m.s^{-2}$ *et* $B = 7{,}3 \times 10^{-1}\ s^{-1}$. Calculer sa valeur.

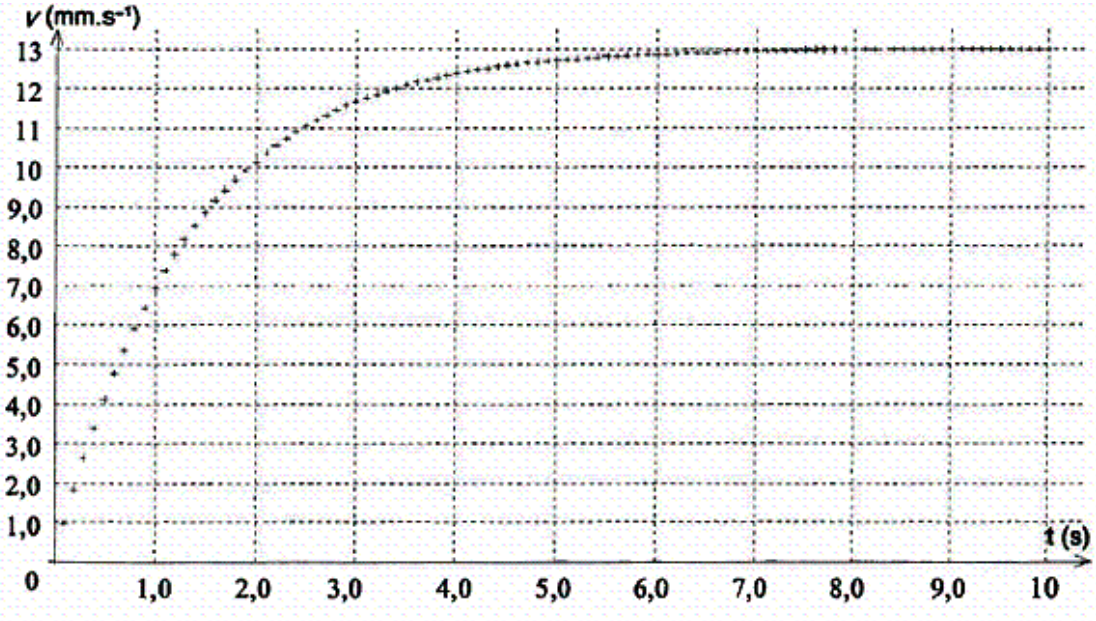
2.4. On se propose de résoudre l'équation différentielle $\frac{dv}{dt} = A - B.v$ *et de construire la courbe* $v = f(t)$ *en utilisant la méthode d'Euler. Cette méthode itérative permet de calculer, pas à pas, de façon approchée, les valeurs de la vitesse instantanée de la boule à différentes dates.*
On utilise la relation suivante :

$$v(t_n) = v(t_{n-1}) + \Delta v(t_{n-1}) \text{ avec } \Delta v(t_{n-1}) = a(t_{n-1}) \,.\, \Delta t$$
$$t_n = t_{n-1} + \Delta t \text{ où } \Delta t \text{ est le pas d'itération du calcul.}$$

En utilisant l'équation différentielle et la relation d'Euler, recopier sur la copie le tableau suivant et le compléter :

Dates t en s	*Vitesse* $v(t_n)$ *en* $m.s^{-1}$	$\Delta v(t_n)$ *en* $m.s^{-1}$
$t_0 = 0$	0	
$t_1 = 0{,}10$		$8{,}8 \times 10^{-4}$
$t_2 = 0{,}20$		

La courbe $v = f(t)$ *que l'on obtient par la méthode d'Euler lorsqu'on utilise un tableur est reproduite ci-dessous :*



2.5. Indiquer les différents régimes observés sur la courbe $v = f(t)$.
2.6. Déterminer graphiquement, en prenant soin d'expliquer votre méthode, le temps caractéristique τ.
2.7. Justifier le choix de la valeur du pas utilisé $\Delta t = 0{,}10$ s.

Données :

Rayon de la boule :
$R = 1{,}50 \times 10^{-2}\ m$

Volume de la boule
$V_b = \frac{4}{3}.\pi.R^3$

Masse de la boule :
$m = 12{,}0 \times 10^{-3}\ kg$

Masse volumique du liquide à 20°C:
$\rho_\ell(20°C) = 848\ kg.m^{-3}$

Coefficient de frottement:
$k = 8{,}8 \times 10^{-3}\ kg.s^{-1}$

Intensité de la pesanteur:
$g = 9{,}80\ m.s^{-2}$

Amérique du Sud 2006

EXERCICE III. ÉVOLUTION TEMPORELLE DES SYSTÈMES PHYSIQUES ET CHIMIQUES (7 points)

Cet exercice comporte 21 AFFIRMATIONS, toutes indépendantes, concernant l'évolution temporelle des systèmes. Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires. À chaque affirmation, vous répondrez donc par VRAI ou FAUX en justifiant votre choix à l'aide de définitions, de calculs, de schémas à compléter ***SI VOUS L'ESTIMEZ NECESSAIRE sur la FEUILLE ANNEXE, À RENDRE A VEC LA COPIE.***

I. Propagation d'une onde.

• *On fixe un vibreur à l'extrémité d'une corde tendue. Une onde sinusoïdale de fréquence f = 25 Hz se propage le long de la corde. Le milieu n'est pas dispersif.*

Photo de la corde à l'instant de date t

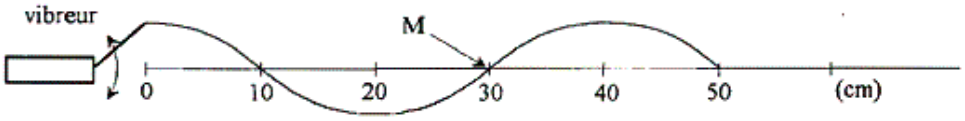


figure 1

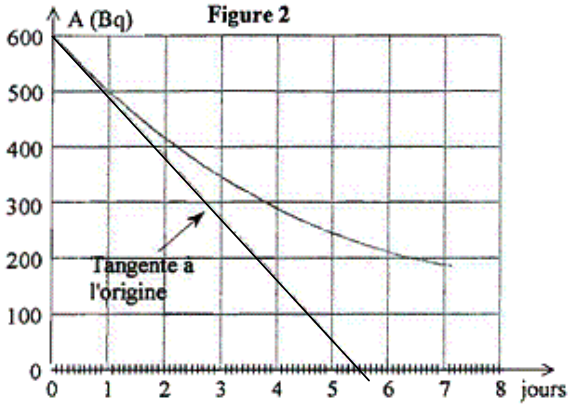
Affirmation 1 : l'onde est transversale.
Affirmation 2 : la célérité de l'onde est v = 20 $m.s^{-1}$.
Affirmation 3 : la célérité de l'onde dépend de la fréquence de la source.
Affirmation 4 : au moment de la prise de vue, le point M descend.

• *Dans un milieu non dispersif, une onde rectiligne sinusoïdale traverse une fente dont la largeur, fixe, est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.*
Affirmation 5 : le phénomène de diffraction est d'autant plus marqué que la fréquence de l'onde est grande.

II. Radioactivité.

• *Le graphe ci-contre (figure 2) représente l'évolution temporelle de l'activité A d'un échantillon de radon 222.*

Figure 2



Affirmation 6 : la demi-vie du radon 222 est : $t_{1/2}$ = 5,5 jours
Affirmation 7 : à l'instant de date t = 1,0 jour, il reste environ 2,4 × 10^8 noyaux de radon 222 dans l'échantillon.

III. Évolution des systèmes électriques.

• *La résistance du circuit de la figure 3 est réglable. Le générateur délivre une tension constante E = 6,0 V. Le condensateur a une capacité C = 1,0 µF*
Un système d'acquisition permet d'enregistrer l'évolution de la tension aux bornes du condensateur en fonction du temps (figure 4).
À l'instant de date t = 0 s, on ferme l'interrupteur.

figure 3

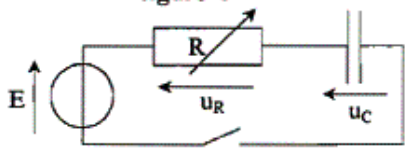
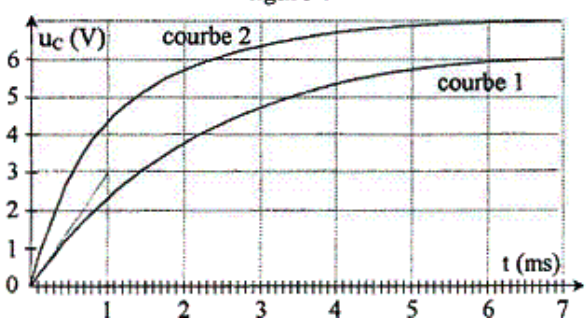


figure 4

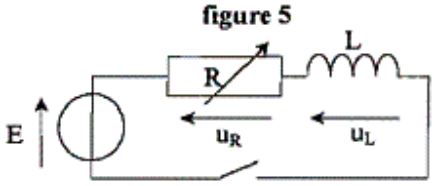


Affirmation 8 : à l'instant de date t = 0 s, le condensateur est déchargé.
Affirmation 9 : en régime permanent l'intensité du courant qui circule dans le circuit est nulle.

Affirmation 10 : pour obtenir la courbe 1, il faut donner à la résistance la valeur R = 2,0 kΩ.
Affirmation 11 : pour passer de la courbe 1 à la courbe 2, il suffit de diminuer la valeur de la résistance.

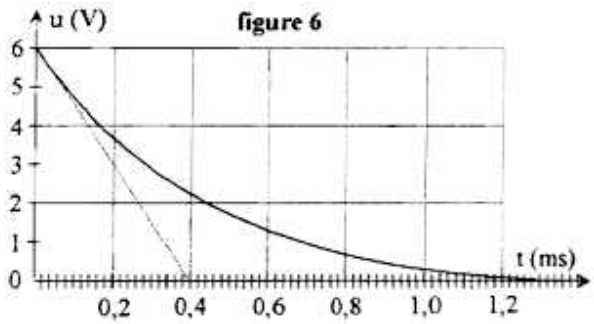
• *La résistance du circuit de la figure 5 est réglable. Le générateur délivre une tension constante E = 6,0 V. La bobine a une résistance interne négligeable devant R et une inductance L.*
Un système d'acquisition permet d'enregistrer l'évolution au cours du temps de l'une des tensions indiquées sur le schéma.
A l'instant de date t = 0 s, on ferme l'interrupteur.

figure 5



Affirmation 12 : l'intensité du courant qui circule dans le circuit vérifie l'équation différentielle : $i - \frac{L}{R}\frac{di}{dt} = E$
Affirmation 13 : la courbe de la figure 6 représente la tension aux bornes du conducteur ohmique.

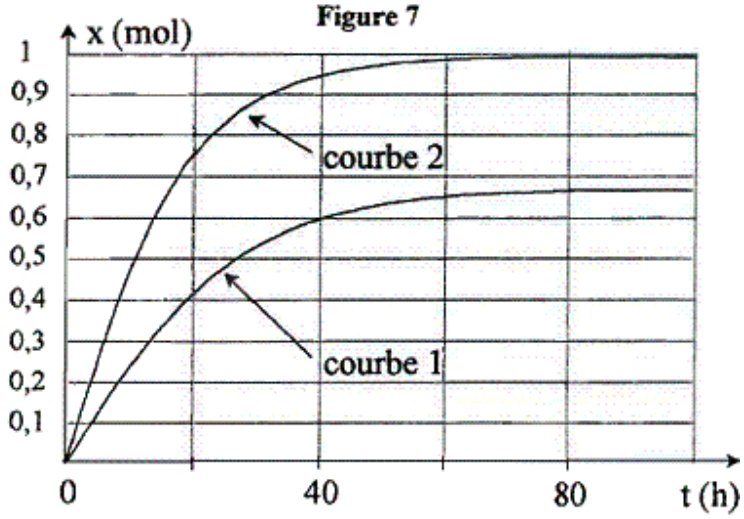
figure 6



IV. Évolution des systèmes chimiques.

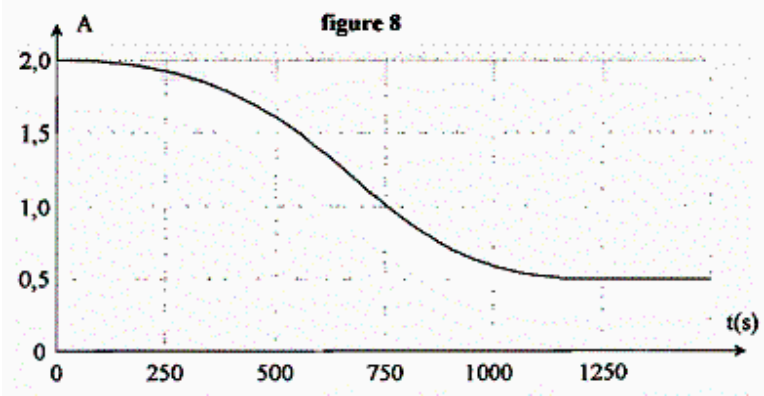
• *La courbe l de la figure 7 représente l'évolution au cours du temps de l'avancement de la réaction entre une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol à 100°C sans catalyseur. La réaction conduit à un équilibre chimique.*
Affirmation 14 : à l'instant de date t = 0 h, la vitesse de la réaction est nulle.
Affirmation 15 : une élévation de température du milieu réactionnel modifie la vitesse de réaction.
Affirmation 16 : la vitesse de la réaction diminue au cours du temps.
Affirmation 17 : l'ajout d'un catalyseur dans le milieu réactionnel permet d'obtenir la courbe 2.

Figure 7



• *On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique HOOC-COOH (solution incolore) par l'ion permanganate $MnO_4^-(aq)$ en milieu acide (solution de couleur violette). Le suivi de la réaction est réalisé par un enregistrement spectrophotométrique. La transformation est totale. Parmi tous les réactifs et produits présents dans le milieu réactionnel, seul l'ion permanganate est coloré et absorbe à la longueur d'onde choisie. L'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel en fonction du temps est donnée sur le graphe ci-contre (figure 8).*

figure 8



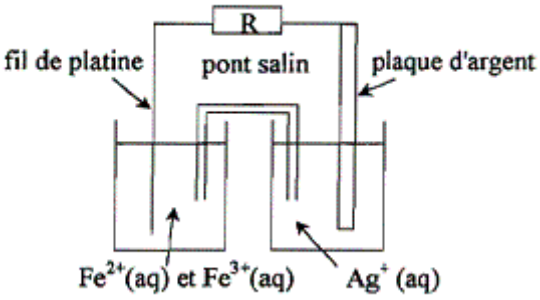
Affirmation 18 : l'ion permanganate n'est pas le réactif limitant.

• *On réalise une pile avec les couples $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ et $Ag^{+}(aq)/Ag(s)$ (voir schéma de la figure 9). La constante d'équilibre associée à la réaction (1) ci-dessous :*

$Fe^{3+}(aq) + Ag(s) = Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq)$ *vaut* $K = 0,31$

Tous les ions en solution ont initialement la même concentration :
$[Fe^{2+}(aq)]_{ini} = [Fe^{3+}(aq)]_{ini} = [Ag^{+}(aq)]_{ini} = 0,20\ mol.L^{-1}$

figure 9



Affirmation 19 : quand le courant circule dans le circuit extérieur, la transformation qui s'effectue dans la pile est une transformation forcée.
Affirmation 20 : le sens spontané d'évolution de la réaction (1) est le sens direct.
Affirmation 21 : en multipliant par 2 la concentration initiale des ions $Ag^{+}(aq)$ sans changer les autres concentrations, on inverse le sens d'évolution de la réaction (1).

ANNEXE DE L'EXERCICE III

À RENDRE AVEC LA COPIE

Les schémas de cette feuille peuvent éventuellement servir à justifier certaines affirmations.

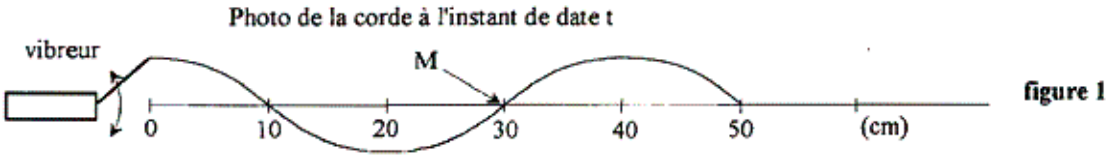


figure 1

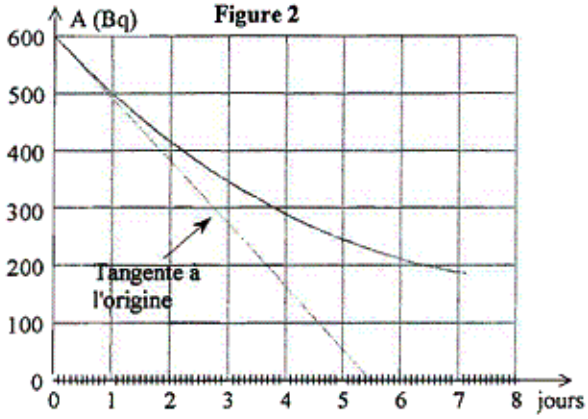


Figure 2

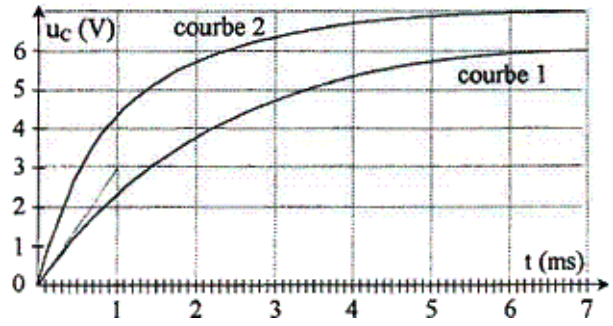


figure 4

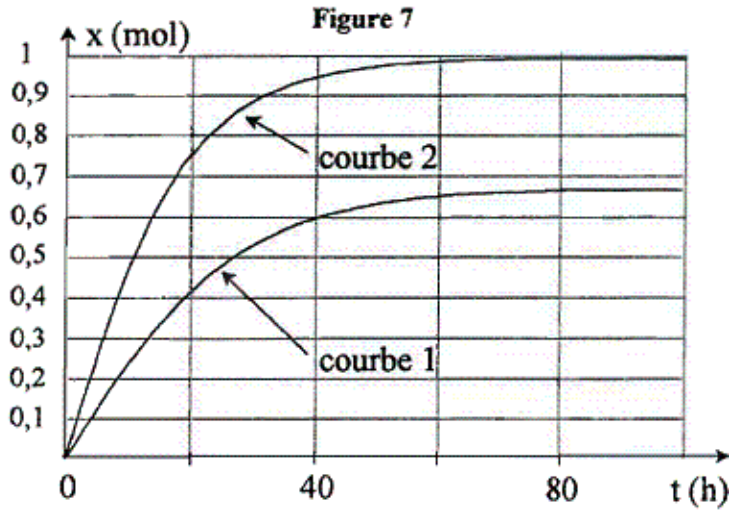


Figure 7