Corrigé complet — Bac S 2005 Polynésie (ancien programme)

Physique-chimie, Bac S (épreuve écrite) **16 points** **3 h 30**

Ex 1	**Parlons CD** Énergie d'un photon · Diffraction par une fente · Électrolyse · Quantité de matière · Charge électrique et intensité	4,5 pts	52 min	9 questions	p. 2
Ex 2	**Etude d'un circuit RC - Principe de fonctionnement d'une minuterie** Circuit RC · Charge d'un condensateur · Équation différentielle · Constante de temps · Analyse dimensionnelle · Méthode d'Euler	7,5 pts	1 h 31	11 questions	p. 5
Ex 3	**Etude d'un produit ménager** Base selon Brönsted · Constante d'équilibre et constante d'acidité · Taux d'avancement final · Dilution · Titrage pH-métrique · Choix d'un indicateur coloré	4 pts	52 min	4 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Titrage des ions chlorure présents dans un anti-diarrhéique** Quotient de réaction · Critère d'évolution spontanée · Titrage conductimétrique · Conductivité d'une solution · Équivalence · Verrerie de précision	4 pts	52 min	12 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.

Parlons CD

Bac S 2005 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **4,5 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Partie I. Quelle est la couleur de la lumière émise par cette diode laser ?

Données utiles $\lambda = 0{,}790\ \mu\text{m}$

$\lambda = 0{,}790\ \mu\text{m} = 790\ \text{nm}$. Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) : cette longueur d'onde se situe à l'extrémité rouge du spectre.

La lumière émise est **rouge**, à la limite du proche infrarouge.

MÉTHODE
Pour situer une radiation, convertir sa longueur d'onde dans le vide en nanomètres, puis la comparer aux bornes du visible : 400 nm côté violet, 800 nm côté rouge.

2 Partie I. Calculer, en électronvolts, l'écart énergétique $E = E_1 - E_2$ entre les deux niveaux de la transition.

Données utiles $\lambda = 0{,}790\ \mu\text{m}$; $c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$; $1\ \text{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J}$

Le photon émis emporte l'énergie perdue par l'atome : $E = E_1 - E_2 = h\nu = \dfrac{h\,c}{\lambda}$.

$$E = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{0{,}790 \times 10^{-6}} = 2{,}52 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

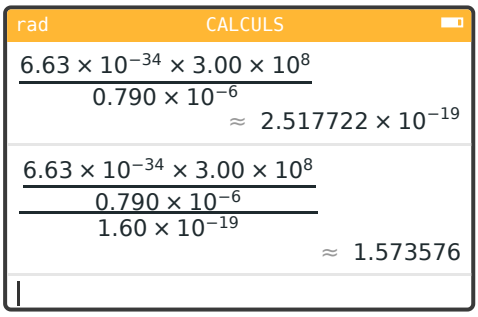
Conversion : $E = \dfrac{2{,}52 \times 10^{-19}}{1{,}60 \times 10^{-19}} = 1{,}57\ \text{eV}$

$E = 1{,}57\ \text{eV}$

PIÈGE
Laisser λ en micromètres : la relation exige des mètres, soit $0{,}790 \times 10^{-6}$ m. Pour passer des joules aux électronvolts, on divise par $1{,}60 \times 10^{-19}$, on ne multiplie pas.

COMPRENDRE
Toutes les données ont trois chiffres significatifs : le résultat en garde trois. On convertit à partir de la valeur non arrondie gardée en mémoire dans la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



1 Partie II. Quel est le nom du phénomène observé sur l'écran après la traversée de la fente ?

La lumière s'étale après son passage par une ouverture de très petite dimension : elle ne se propage plus seulement en ligne droite.

Il s'agit du phénomène de **diffraction**.

2 Partie II. Décrire qualitativement ce que l'on observe sur l'écran.

On observe une suite de taches lumineuses rouges séparées par des zones sombres (extinctions), alignées selon une direction **horizontale**, c'est-à-dire perpendiculaire à la fente.

Une tache centrale très lumineuse, encadrée symétriquement par des taches secondaires deux fois moins larges et de moins en moins lumineuses.

PIÈGE
La fente est verticale, mais la figure s'étale horizontalement : la lumière est diffractée dans la direction où l'ouverture est étroite.

3 Partie II. Comment la figure est-elle modifiée si a) on diminue la largeur de la fente ; b) on diminue la longueur d'onde ? Justifier. Partie III : d'après la question 3.b), quel est l'intérêt d'une diode laser bleue pour lire un disque ?

Données utiles fente de largeur d ; écran à la distance D

L'écart angulaire entre le centre de la tache centrale et la première extinction vaut $\theta = \dfrac{\lambda}{d}$. L'angle étant petit, $\tan\theta \approx \theta = \dfrac{L}{2D}$, donc la largeur de la tache centrale est $L = \dfrac{2\,\lambda\,D}{d}$.

a) L est inversement proportionnelle à d : si la fente est plus étroite, la tache centrale s'élargit et toute la figure s'étale.

b) L est proportionnelle à λ : si la longueur d'onde diminue, la tache centrale rétrécit et toute la figure se resserre.

Partie III. La lumière bleue a une longueur d'onde plus petite que 790 nm : elle est moins diffractée, le faisceau peut être concentré sur une tache plus petite. On peut alors lire des cuvettes de diamètre plus faible, plus serrées.

a) figure plus étalée ; b) figure plus resserrée ; avec un laser bleu, un disque de même taille contient davantage d'informations.

PIÈGE
Répondre « la tache change » sans justifier. Le sujet demande une justification : il faut citer $\theta = \lambda/d$ et dire dans quel sens varie la largeur.

COMPRENDRE
Ici $L = 2 \times 0{,}790 \times 10^{-6} \times 2{,}0 \div (0{,}10 \times 10^{-3}) \approx 3{,}2$ cm : une fente d'un dixième de millimètre donne une tache centrale de plusieurs centimètres à 2 m.

1 Partie IV. Sur le schéma de l'électrolyse (annexe), préciser le sens du courant et la polarité des bornes du générateur, en justifiant.

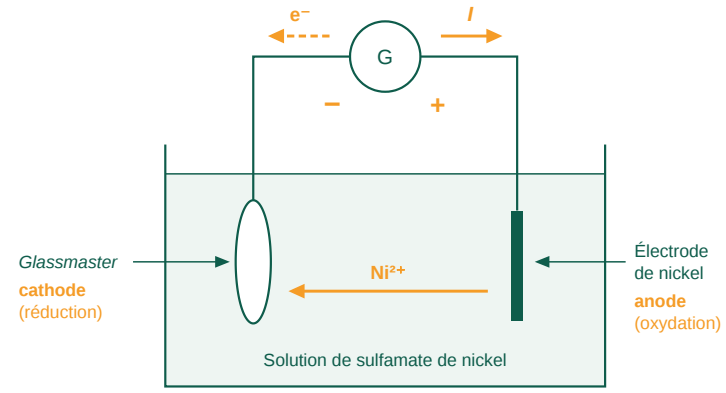
Données utiles couple $\mathrm{Ni^{2+}/Ni}$

On veut déposer du nickel métallique sur le glassmaster. Il doit donc s'y produire la réduction $\mathrm{Ni^{2+}\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni\,(s)}$, qui consomme des électrons.

Ces électrons arrivent par le fil relié au glassmaster : ils sont fournis par la borne négative du générateur. Le courant, de sens opposé à celui des électrons, sort de la borne positive, traverse l'électrode de nickel puis la solution, et revient au générateur par le glassmaster.

Glassmaster relié à la borne $-$, électrode de nickel reliée à la borne $+$; dans les fils, le courant va de la borne $+$ vers l'électrode de nickel.

MÉTHODE
Dans une électrolyse, partir de la transformation voulue : un dépôt métallique est une réduction, donc une arrivée d'électrons, donc la borne négative du générateur.



1 · Annexe complétée : polarité du générateur, sens du courant I (trait plein) et des électrons (tirets)

2 Partie IV. Nommer les électrodes et préciser les équations des réactions qui s'y déroulent.

- Glassmaster : siège d'une réduction, c'est la **cathode**.
  $\mathrm{Ni}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni}(\mathrm{s})$
- Électrode de nickel : siège d'une oxydation, c'est l'**anode**.
  $\mathrm{Ni}(\mathrm{s}) \longrightarrow \mathrm{Ni}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^-$

Cathode : glassmaster (réduction de Ni^{2+}) ; anode : électrode de nickel (oxydation de Ni).

PIÈGE
Associer anode et borne + par habitude de la pile. La seule définition sûre : anode = oxydation, cathode = réduction, en pile comme en électrolyse.

COMPRENDRE
Le nickel consommé à l'anode compense exactement les ions Ni^{2+} réduits à la cathode : la concentration de la solution reste constante. On parle d'électrolyse à anode soluble.

3 Partie IV. a) Vérifier que la masse du père est $m = 113$ g. b) En déduire la quantité de matière de nickel déposée lors de l'électrolyse.

Données utiles diamètre $d = 23{,}0$ cm ; épaisseur $\ell = 3{,}05 \times 10^{-1}$ mm ; $\rho = 8{,}90\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$; $M = 58{,}7\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

a) Le père est un cylindre de volume $V = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \ell$, avec $\ell = 3{,}05 \times 10^{-1}\ \mathrm{mm} = 3{,}05 \times 10^{-2}\ \mathrm{cm}$.

$$m = \rho V = 8{,}90 \times \pi \times \left(\frac{23{,}0}{2}\right)^2 \times 3{,}05 \times 10^{-2} = 113\ \mathrm{g}$$

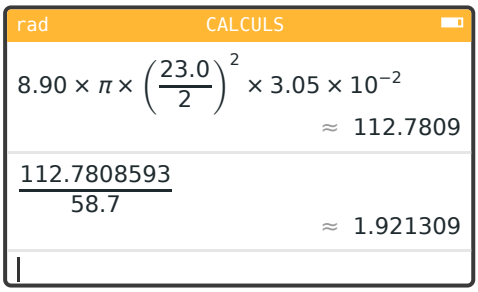
b) $n = \frac{m}{M} = \frac{112{,}8}{58{,}7} = 1{,}92\ \mathrm{mol}$

a) $m = 113$ g, valeur attendue ; b) $n = 1{,}92$ mol.

PIÈGE
Mélanger les unités : ρ est en $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$, donc diamètre et épaisseur en centimètres. Autre erreur fréquente : utiliser le diamètre à la place du rayon, ce qui multiplie la masse par 4.

COMPRENDRE
Avec la masse arrondie 113 g, on obtient 1,93 mol. L'écart vient seulement de l'arrondi ; les deux valeurs sont acceptées, mais mieux vaut poursuivre avec la valeur non arrondie.

À LA CALCULATRICE



4 Partie IV. L'électrolyse dure 2 heures. Quelle doit être la valeur de l'intensité du courant qui circule dans le circuit ?

Données utiles $n = 1{,}92$ mol (question 3) ; $\Delta t = 2\ \mathrm{h} = 7\,200\ \mathrm{s}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

D'après $\mathrm{Ni}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni}(\mathrm{s})$, il faut deux moles d'électrons par mole de nickel déposé : $n(\mathrm{e}^-) = 2\,n$.

Charge transportée : $Q = n(\mathrm{e}^-)\,N_A\,e = 2\,n\,N_A\,e$, et par ailleurs $Q = I\,\Delta t$. Donc $I = \frac{2\,n\,N_A\,e}{\Delta t}$.

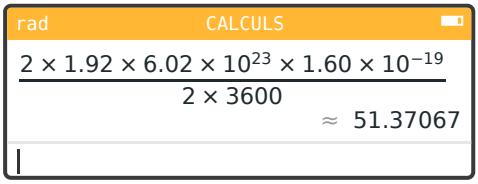
$$I = \frac{2 \times 1{,}92 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}}{2 \times 3\,600} = 51{,}4\ \mathrm{A}$$

$I = 51{,}4$ A

PIÈGE
Oublier le facteur 2 (deux électrons par ion Ni^{2+}) divise l'intensité par deux. Laisser la durée en heures donne un résultat faux d'un facteur 3 600.

COMPRENDRE
Le produit $N_A\,e \approx 9{,}63 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ est la constante de Faraday : la charge d'une mole d'électrons. La durée « 2 heures » est prise comme exacte, d'où trois chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



Etude d'un circuit RC - Principe de fonctionnement d'une minuterie

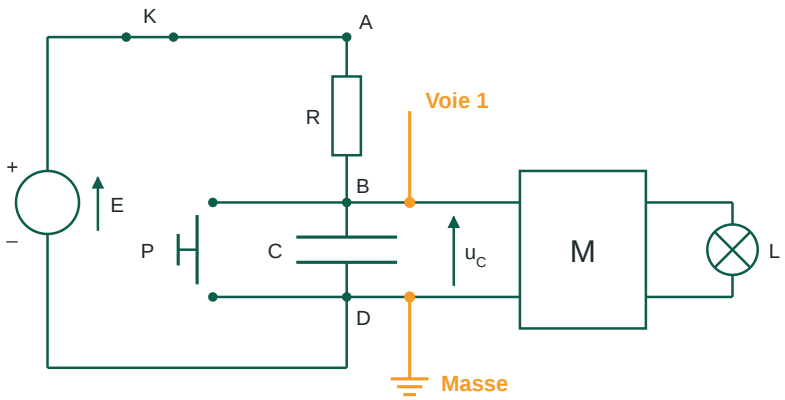
Bac S 2005 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **7,5 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1 Partie I. Indiquer sur le schéma du document 1 les branchements (voie 1 et masse) permettant de visualiser u_C à l'oscilloscope à mémoire.

La tension $u_C = u_{BD}$ est repérée par une flèche dont la pointe est en B : la voie 1 se branche en B et la masse en D.

Voie 1 au point B, masse au point D.

COMPRENDRE
Un oscilloscope affiche la tension entre sa voie et sa masse, soit $V_{\text{voie}} - V_{\text{masse}}$. La voie se place donc à la pointe de la flèche tension, la masse à son origine.



1 · Document 1 complété : la voie 1 en B, la masse en D

2 Montrer que l'équation différentielle vérifiée par $u_C(t)$ est de la forme $u_C(t) + RC\dfrac{\mathrm{d}u_C(t)}{\mathrm{d}t} = E$.

K fermé, P relâché : le générateur, le conducteur ohmique et le condensateur sont en série. On oriente le courant i de A vers B.

Loi des mailles : $E = u_R + u_C$.

Loi d'Ohm : $u_R = R\,i$.

Condensateur : $q = C\,u_C$ et $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$, donc, C étant constante, $i = C\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$.

En remplaçant : $E = RC\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} + u_C$.

$$u_C(t) + RC\frac{\mathrm{d}u_C(t)}{\mathrm{d}t} = E$$

PIÈGE
Sans orientation du courant, les signes ne sont pas justifiés. Ici i arrive sur l'armature reliée à B, et u_C pointe vers B : c'est la convention récepteur, d'où $i = +\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$.

MÉTHODE
Toujours trois étapes : loi des mailles, loi d'Ohm pour u_R, puis $i = C\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$ pour éliminer l'intensité. Il ne reste que u_C et sa dérivée.

3 a) En vérifiant que $u_C(t) = A\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)$ est solution, montrer que $A = E$ et $\tau = RC$. b) Quelle est la valeur de u_C en régime permanent ? c) Nommer la constante τ et donner son unité par analyse dimensionnelle.

Données utiles $E = 30$ V

a) $u_C = A - A\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$ donc $\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \dfrac{A}{\tau}\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$.

On reporte dans l'équation différentielle :

$$A - A\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + RC\,\frac{A}{\tau}\,\mathrm{e}^{-t/\tau} = E \quad \text{soit} \quad A + A\left(\frac{RC}{\tau} - 1\right)\mathrm{e}^{-t/\tau} = E$$

Cette égalité doit être vraie à chaque instant : le terme qui dépend du temps doit être nul, donc $\dfrac{RC}{\tau} - 1 = 0$, et il reste $A = E$.

Donc $A = E$ et $\tau = RC$; ainsi $u_C(t) = E\left(1 - \mathrm{e}^{-t/RC}\right)$.

b) En régime permanent u_C ne varie plus : $\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = 0$, et l'équation différentielle donne $u_C = E = 30$ V.

c) τ est la constante de temps du circuit.

Loi d'Ohm : $[R] = \dfrac{[U]}{[I]}$. Avec $q = C\,u_C$ et $q = I\,\Delta t$: $[C] = \dfrac{[I]\,[T]}{[U]}$.

$$[RC] = \frac{[U]}{[I]} \times \frac{[I]\,[T]}{[U]} = [T]$$

$A = E$ et $\tau = RC$; en régime permanent $u_C = E = 30$ V ; τ, constante de temps, s'exprime en secondes.

PIÈGE
Au a), il ne suffit pas de poser $A = E$ et $\tau = RC$ puis de constater que cela fonctionne : il faut montrer que l'égalité, valable à tout instant, impose ces deux valeurs.

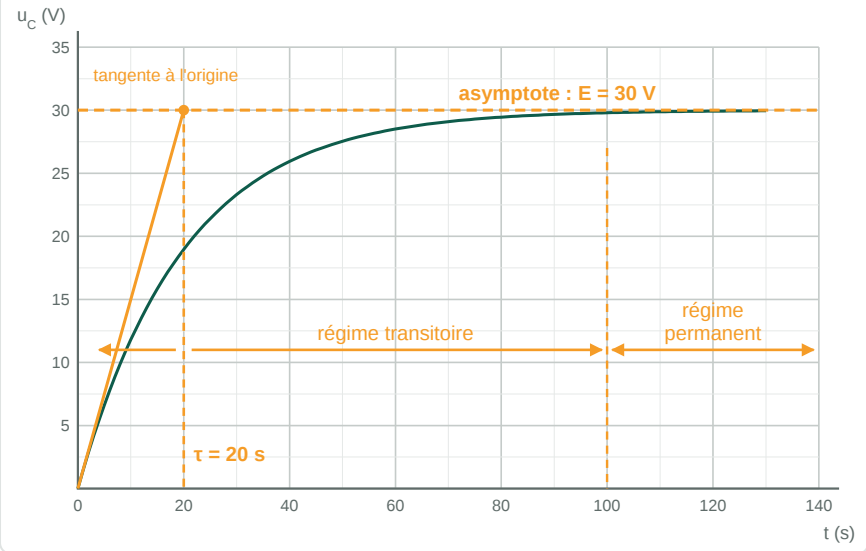
COMPRENDRE
Autre lecture du b) : quand t devient très grand, $\mathrm{e}^{-t/\tau}$ tend vers 0 et u_C tend vers E. Le condensateur chargé ne laisse plus passer de courant.

4 Faire apparaître sur le graphe du document 2, sans justification : la tension E, la constante τ, les régimes permanent et transitoire.

Voir le document 2 complété : E est l'ordonnée de l'asymptote horizontale ; τ est l'abscisse du point où la tangente à l'origine coupe cette asymptote ; le régime permanent commence lorsque u_C ne varie pratiquement plus (vers 5τ).

$E = 30$ V (asymptote) ; $\tau \approx 20$ s ; régime transitoire puis régime permanent à partir de 100 s environ.

MÉTHODE
Deux façons de lire τ : la tangente à l'origine coupe l'asymptote à $t = \tau$, ou bien $u_C(\tau) = 0{,}63\,E$, ici 19 V. La seconde est plus précise, une tangente étant délicate à tracer.



4 · Document 2 complété

5 Question 5 : calculer τ. Question 6 : a) exprimer la date t_0 à laquelle u_C atteint U_ℓ en fonction de U_ℓ, E et τ ; b) calculer t_0 et vérifier sur le graphe ; c) pourquoi choisir t_0 très supérieur à τ n'aurait-il pas été judicieux ?

Données utiles $R = 100\ \text{k}\Omega$; $C = 200\ \mu\text{F}$; $E = 30\ \text{V}$; $U_\ell = 20\ \text{V}$

5. $\tau = RC = 100 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6} = 20{,}0\ \text{s}$

6. a) À la date t_0 : $u_C(t_0) = U_\ell$, soit $E\left(1 - \text{e}^{-t_0/\tau}\right) = U_\ell$.

$\text{e}^{-t_0/\tau} = 1 - \dfrac{U_\ell}{E} = \dfrac{E - U_\ell}{E}$, d'où $-\dfrac{t_0}{\tau} = \ln\left(\dfrac{E - U_\ell}{E}\right)$ et

$$t_0 = \tau \ln\left(\frac{E}{E - U_\ell}\right)$$

6. b) $t_0 = 20{,}0 \times \ln\left(\dfrac{30}{30 - 20}\right) = 20{,}0 \times \ln 3 = 22\ \text{s}$

Sur le graphe, la courbe atteint $u_C = 20\ \text{V}$ à une date légèrement supérieure à 20 s : le résultat est validé.

6. c) Pour $t \gg \tau$, la courbe est presque horizontale : u_C ne varie quasiment plus. Si U_ℓ était proche de E, le moindre écart sur U_ℓ ou sur E changerait beaucoup la date t_0 : la durée d'allumage serait mal définie et peu reproductible.

$$\tau = 20{,}0\ \text{s} \ ; \ t_0 = \tau \ln\left(\frac{E}{E - U_\ell}\right) = 22\ \text{s}$$

PIÈGE
Garder R en kilohms ou C en microfarads. Il faut des ohms et des farads pour obtenir des secondes : $100\ \text{k}\Omega = 100 \times 10^3\ \Omega$ et $200\ \mu\text{F} = 200 \times 10^{-6}$ F.

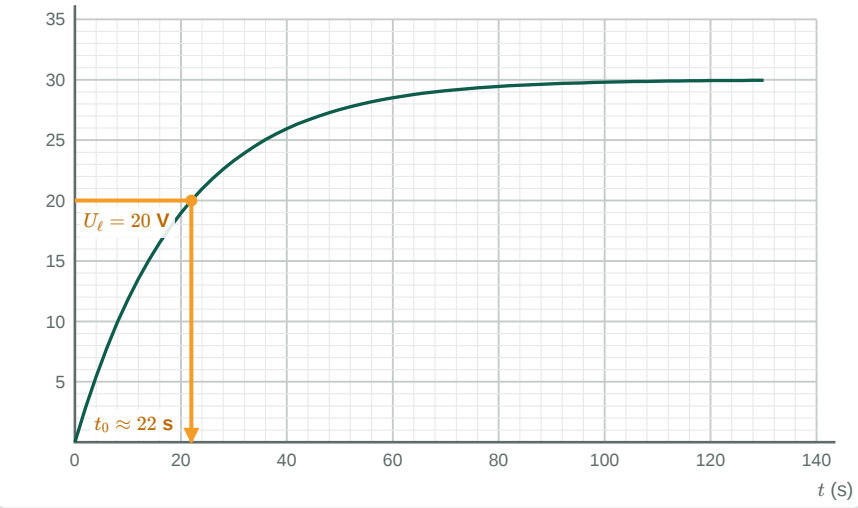
COMPRENDRE
E et U_ℓ ne sont donnés qu'avec deux chiffres significatifs : t_0 s'écrit 22 s, pas 21,97 s. Pour τ, les données en comptent trois.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$100 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}$ ≈ 20

$20.0 \times \ln\left(\dfrac{30}{30 - 20}\right)$ ≈ 21.97225



5 · Document 2 : lecture de la date t_0 pour $u_C = U_\ell = 20\ \text{V}$

7 Quel(s) paramètre(s) du montage peut-on modifier, sans changer le générateur, pour augmenter la durée d'allumage ? Avec $C = 200\ \mu\text{F}$, quelle valeur donner à R pour obtenir une constante de temps d'une minute ?

Données utiles $C = 200\ \mu\text{F}$; $\tau = 60$ s ; t_0 (Q6)

$t_0 = RC \ln\left(\dfrac{E}{E - U_\ell}\right)$: E est imposée par le générateur et U_ℓ par le composant M. La durée t_0 est proportionnelle à $\tau = RC$: on l'augmente en augmentant la résistance R ou la capacité C.

$\tau = RC$ donc $R = \dfrac{\tau}{C} = \dfrac{60}{200 \times 10^{-6}} = 3{,}0 \times 10^5\ \Omega$

Augmenter R ou C ; pour $\tau = 1$ min : $R = 3{,}0 \times 10^5\ \Omega = 3{,}0 \times 10^2\ \text{k}\Omega$

PIÈGE
Laisser la minute telle quelle : τ doit être en secondes, soit 60 s. Avec $\tau = 1$, on trouverait $5\ \text{k}\Omega$, soit soixante fois trop peu.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{60}{200 \times 10^{-6}}$ ≈ 300000

8 On appuie sur le bouton poussoir. Que vaut la tension aux bornes du condensateur ? La comparer à U_ℓ. Que se passe-t-il pour la lampe : a) si elle est déjà allumée ; b) si elle est éteinte ?

Données utiles $U_\ell = 20$ V

Le bouton poussoir fermé est un fil qui relie directement B et D : le condensateur est court-circuité, il se décharge instantanément et $u_C = 0$ V.

Donc $u_C < U_\ell$: le composant M commande l'allumage de la lampe.

a) La lampe déjà allumée reste allumée. Quand on relâche P, la charge repart de $u_C = 0$: la minuterie est remise à zéro pour une nouvelle durée t_0.

b) La lampe éteinte s'allume. Quand on relâche P, le condensateur se charge et la lampe s'éteint au bout de la durée t_0.

$u_C = 0$ V $< U_\ell$: a) la lampe reste allumée (durée relancée) ; b) la lampe s'allume.

COMPRENDRE
C'est le fonctionnement d'une minuterie d'escalier : chaque appui vide le condensateur et relance le compte à rebours. Tant que P reste enfoncé, u_C reste nulle et la lampe ne peut pas s'éteindre.

1 Partie II. À partir de l'équation différentielle, donner la relation entre la dérivée $\frac{\mathrm{d}u_C(t)}{\mathrm{d}t}$ et la tension $u_C(t)$.

Données utiles $E = 30$ V ; $\tau = RC = 20{,}0$ s (Q5)

On isole la dérivée dans $u_C + RC\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = E$:

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \frac{E - u_C(t)}{RC}$$

$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \frac{E - u_C(t)}{RC} = \frac{30 - u_C(t)}{20{,}0}$, en V · s^{-1} avec u_C en volts.

COMPRENDRE
Contrôle avec le tableau : à $t = 0$, $u_C = 0$ et la relation donne $30 \div 20{,}0 = 1{,}50$ V · s^{-1}, la valeur déjà inscrite dans la première colonne.

2 Partie II. Avec la relation d'Euler $u_C(t + \Delta t) = u_C(t) + \frac{\mathrm{d}u_C(t)}{\mathrm{d}t}\Delta t$, compléter dans le tableau du document 3 les colonnes des dates $t = 2$ s et $t = 4$ s.

Données utiles $\Delta t = 2$ s ; $u_C(0) = 0$ V ; $\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(0) = 1{,}50$ V · s^{-1} ; relation de la question II.1

Date $t = 2$ s

$$u_C(2) = u_C(0) + \frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(0) \times \Delta t = 0 + 1{,}50 \times 2 = 3{,}00 \text{ V}$$

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(2) = \frac{30 - 3{,}00}{20{,}0} = 1{,}35 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$$

Date $t = 4$ s

$$u_C(4) = u_C(2) + \frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(2) \times \Delta t = 3{,}00 + 1{,}35 \times 2 = 5{,}70 \text{ V}$$

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(4) = \frac{30 - 5{,}70}{20{,}0} = 1{,}22 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$$

$u_C(2) = 3{,}00$ V et $1{,}35$ V · s^{-1} ; $u_C(4) = 5{,}70$ V et $1{,}22$ V · s^{-1}

COMPRENDRE
Vérification par la colonne suivante : $5{,}70 + 1{,}215 \times 2 = 8{,}13$ V, en accord avec le 8,14 V du tableau, à l'arrondi près.

MÉTHODE
Chaque colonne se remplit en deux temps : la nouvelle tension à partir de la colonne précédente (tension et dérivée), puis la nouvelle dérivée à partir de cette tension. On recommence pour la colonne suivante.

t (s)	0	2	4	6	8	10	12	…	20
u_C (V)	0	3,00	5,70	8,14	10,3	12,3	14,1	…	19,6
du_C/dt (V/s)	1,50	1,35	1,22	1,09	0,99	0,89	0,80	…	0,52

2 · Document 3 complété (valeurs calculées en orange)

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0 + 1.50 \times 2 \approx 3$

$\frac{30 - 3.00}{20.0} \approx 1.35$

$3.00 + 1.35 \times 2 \approx 5.7$

$\frac{30 - 5.70}{20.0} \approx 1.215$

3 Partie II. Tracer sur le document 4 la partie du graphe $u_C(t)$ correspondant au tableau. Que constatez-vous ?

Données utiles valeurs du tableau du document 3 (Q II.2)

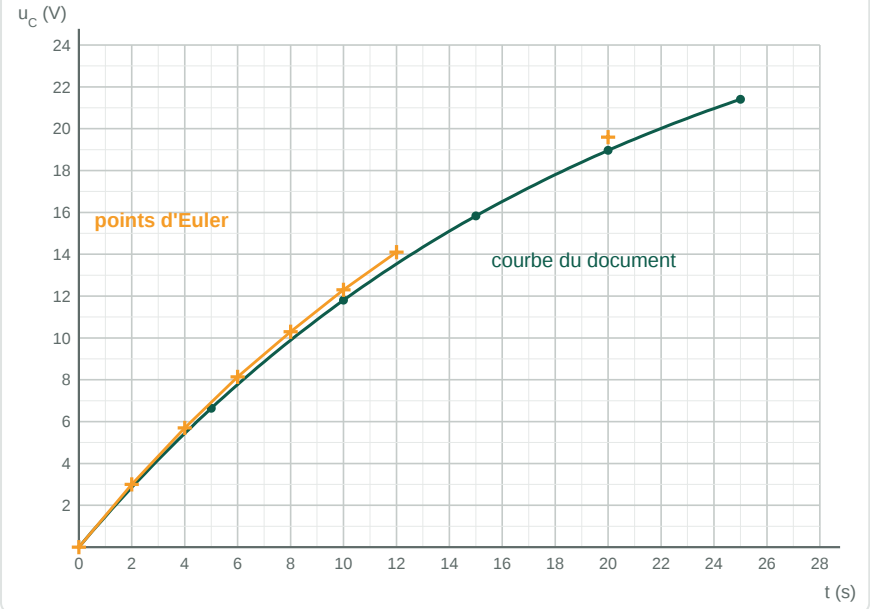
On place les points du tableau : (0 ; 0), (2 ; 3,00), (4 ; 5,70), (6 ; 8,14), (8 ; 10,3), (10 ; 12,3), (12 ; 14,1) et (20 ; 19,6).

Les points obtenus par la méthode d'Euler sont proches de la courbe du document, mais situés un peu au-dessus, et l'écart grandit au fil des calculs : environ 0,5 V à $t = 12$ s.

La méthode d'Euler donne une courbe voisine de la courbe du document, avec des valeurs légèrement supérieures.

COMPRENDRE

Sur chaque pas, on avance avec la pente du début du pas. Or la pente réelle diminue pendant ces 2 s : la tension calculée est trop grande, et les erreurs s'ajoutent d'un pas au suivant.



3 · Document 4 complété : points de la méthode d'Euler et courbe du document

4 Partie II. Quelle modification apporter à la valeur du pas Δt pour améliorer la précision de la méthode d'Euler ? Quel en serait l'inconvénient ?

Il faut diminuer le pas Δt : sur une durée plus courte, la pente varie moins et l'approximation est meilleure.

Inconvénient : pour couvrir la même durée, le nombre de calculs augmente. Avec $\Delta t = 0{,}2$ s, il faudrait cent étapes au lieu de dix pour atteindre 20 s.

Diminuer le pas Δt ; inconvénient : davantage de calculs pour une même durée.

COMPRENDRE
Avec un tableur ou un programme, ce nombre de calculs n'est plus un obstacle : on choisit en pratique un pas très petit devant τ.

Etude d'un produit ménager

Bac S 2005 Polynésie (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Partie I. a) Définir une base selon Brönsted. b) Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau. c) Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Données utiles $K_{A1} = 6{,}3 \times 10^{-10}$ (couple NH_4^+/NH_3) ; $K_{A2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$ (couple H_2O/HO^-)

a) Une base selon Brönsted est une espèce chimique susceptible de capter un ion hydrogène H^+.

b) $NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$

c) $K = \dfrac{[NH_4^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}}{[NH_3]_{éq}}$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$ pour faire apparaître les deux constantes d'acidité :

$$K = \frac{[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}} \times [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}}$$

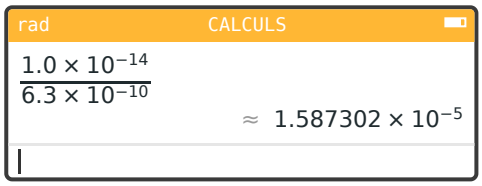
$$K = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}3 \times 10^{-10}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$$\boxed{K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 1{,}6 \times 10^{-5}}$$

PIÈGE
Faire figurer l'eau dans l'expression de K : le solvant n'y apparaît jamais. Autre erreur fréquente : inverser le quotient et trouver $K_{A1}/K_{A2} = 6{,}3 \times 10^4$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les deux constantes d'acidité. K_{A1} est la constante de la réaction de NH_4^+ avec l'eau, K_{A2} celle de l'autoprotolyse de l'eau : leur quotient donne K.

À LA CALCULATRICE



2 Partie I. a) Calculer la concentration c en ammoniac apporté. b) Calculer $[H_3O^+]$. c) En déduire $[HO^-]$. d) Montrer que $\tau = \dfrac{[HO^-]_f}{c}$, puis le calculer. e) Que peut-on dire de la transformation ?

Données utiles $n = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol ; $V = 250$ mL ; pH = 10,6 ; $K_{A2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$

a) $c = \dfrac{n}{V} = \dfrac{2{,}5 \times 10^{-3}}{0{,}250} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) $[H_3O^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10{,}6} = 2{,}5 \times 10^{-11}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $K_{A2} = [H_3O^+]_f \times [HO^-]_f$, donc

$$[HO^-]_f = \frac{K_{A2}}{[H_3O^+]_f} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-10{,}6}} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d) Tableau d'évolution (quantités en mol) :

	NH_3	H_2O	NH_4^+	HO^-
État initial	cV	solvant	0	0
État final	$cV - x_f$	solvant	x_f	x_f

Si la transformation était totale, l'ammoniac serait entièrement consommé : $x_{max} = cV$. L'état final réel donne $x_f = [HO^-]_f \times V$. Donc

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_f \times V}{c \times V} = \frac{[HO^-]_f}{c} = \frac{4{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

e) τ est très inférieur à 1 : la transformation est limitée (non totale). Seulement 4 % de l'ammoniac apporté a réagi avec l'eau.

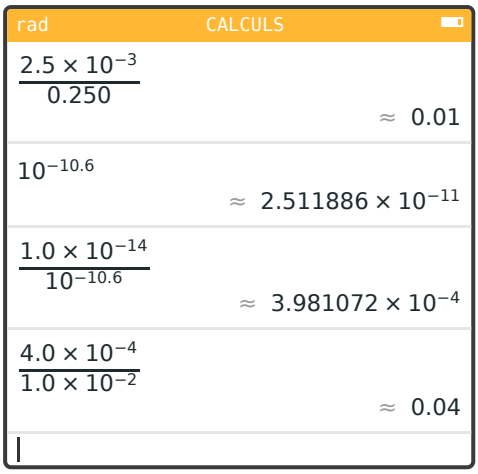
$$\boxed{\tau = \frac{[HO^-]_f}{c} = 4{,}0 \times 10^{-2}\text{, soit 4,0 \% : transformation très limitée.}}$$

PIÈGE
Laisser V en millilitres en a) : 250 mL = 0,250 L. En d), l'égalité $x_f = [HO^-]_f \times V$ doit être justifiée par le tableau, elle ne se pose pas sans explication.

COMPRENDRE
Vérification : $\dfrac{[HO^-]_f^2}{c - [HO^-]_f} = 1{,}7 \times 10^{-5}$, très proche du K de la question 1. Les mesures sont cohérentes avec les constantes d'acidité.

MÉTHODE
Un pH donné avec un chiffre après la virgule ne justifie pas plus de deux chiffres significatifs sur une concentration. Pour le calcul suivant, garder $10^{-10{,}6}$ dans la calculatrice plutôt que la valeur arrondie.

À LA CALCULATRICE



1 Partie II. On prépare par dilution une solution S_1 mille fois moins concentrée que la solution commerciale. Choisir, en justifiant, le lot de verrerie à utiliser.

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $c_0 \times V_0 = c_1 \times V_1$, où V_0 est le volume prélevé et V_1 le volume de solution préparée.

Avec $c_1 = \dfrac{c_0}{1000}$: $\quad V_0 = \dfrac{V_1}{1000}$.

Les deux volumes doivent être mesurés avec précision : il faut une pipette jaugée pour le prélèvement et une fiole jaugée pour la solution fille.

- Lot 1 : pas de fiole jaugée, il ne convient pas.
- Lot 2 : la pipette graduée est moins précise qu'une pipette jaugée.
- Lot 4 : 10 mL dans 1 L, la solution n'est diluée que 100 fois.
- Lot 3 : 1 mL prélevé à la pipette jaugée et versé dans la fiole jaugée de 1 L, soit $\dfrac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{mL}} = 1000$.

Lot 3 : pipette jaugée de 1 mL et fiole jaugée de 1 L (facteur de dilution 1000).

PIÈGE
Se contenter de « le lot 3 convient ». La question demande une justification : le rapport des volumes et le caractère jaugé de la verrerie. Écarter les autres lots en une phrase chacun sécurise les points.

MÉTHODE
Facteur de dilution = volume de la fiole ÷ volume de la pipette. Le bécher ne sert qu'à contenir la solution mère pour le prélèvement : on ne pipette jamais directement dans le flacon.

2 Partie II. a) Définir l'équivalence d'un titrage. b) Établir la relation à l'équivalence entre c_1, c_A, V_1 et V_{AE}. c) En déduire c_1 puis c_0. d) Choisir, en justifiant, l'indicateur coloré utilisable pour ce titrage.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $c_A = 1{,}50 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{AE} = 14{,}3$ mL ; pH à l'équivalence : 5,7 ; zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de chlorophénol 5,2 – 6,8 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine 8,2 – 10

a) L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support. Les deux réactifs sont alors entièrement consommés ; c'est le moment où le réactif limitant change.

b) Équation support : $\text{NH}_3\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq}) = \text{NH}_4{}^+\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$. Une mole d'ammoniac réagit avec une mole d'ions oxonium, donc à l'équivalence :

$$n(\text{NH}_3)_{\text{initiale}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versée}} \quad \text{soit} \quad c_1 \times V_1 = c_A \times V_{AE}$$

c) $c_1 = \dfrac{c_A \times V_{AE}}{V_1} = \dfrac{1{,}50 \times 10^{-2} \times 14{,}3}{20{,}0} = 1{,}07 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La solution commerciale est mille fois plus concentrée : $c_0 = 1000 \times c_1 = 10{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d) La zone de virage de l'indicateur doit contenir le pH à l'équivalence, 5,7. Seul le rouge de chlorophénol (5,2 – 6,8) convient : la solution passe du rouge au jaune à l'équivalence.

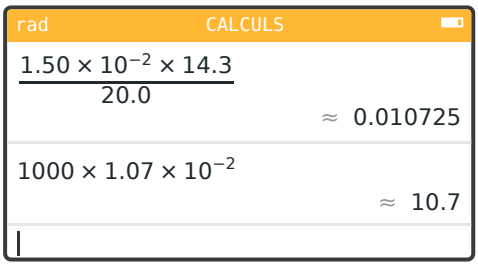
$c_1 = 1{,}07 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_0 = 10{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; indicateur : rouge de chlorophénol.

PIÈGE
Choisir le bleu de bromothymol par habitude : sa zone de virage commence à 6,0, au-dessus de 5,7. Le pH à l'équivalence n'est pas 7 ici, car la solution contient alors l'acide $\text{NH}_4{}^+$.

COMPRENDRE
Les volumes peuvent rester en millilitres dans le quotient V_{AE}/V_1 : les unités se simplifient. Trois chiffres significatifs, comme c_A, V_{AE} et V_1.

MÉTHODE
Sens du changement de teinte : avant l'équivalence, le milieu est basique (forme rouge de l'indicateur) ; après, l'acide versé est en excès (forme jaune). On repère donc le passage du rouge au jaune.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Titrage des ions chlorure présents dans un anti-diarrhéique

Bac S 2005 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Écrire l'équation de la seule réaction ayant lieu dans le tube à essais A.

Le précipité blanc est du chlorure d'argent. Les ions Na^+ et NO_3^- sont spectateurs.

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s)$$

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation ne figure plus au programme actuel de spécialité. Le quotient de réaction, le critère d'évolution et le titrage conductimétrique, eux, y sont toujours : l'exercice reste un bon entraînement.

2 Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

Le solide $AgCl(s)$ n'apparaît pas dans le quotient de réaction ; seules les espèces dissoutes y figurent.

$$Q_r = \frac{1}{[Ag^+]\,[Cl^-]}$$

PIÈGE
Écrire $[AgCl]$ au numérateur. Un solide n'a pas de concentration : il est remplacé par 1, comme le solvant.

3 Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

Données utiles $V_1 = 2{,}0$ mL de chaque solution ; $C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C = 4{,}25 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Après mélange, le volume total est $2V_1$: chaque concentration est divisée par deux.

$$[Cl^-]_i = \frac{C_1 V_1}{2V_1} = \frac{C_1}{2} \qquad [Ag^+]_i = \frac{C V_1}{2V_1} = \frac{C}{2}$$

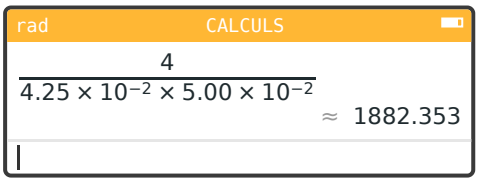
$$Q_{r,i} = \frac{1}{[Ag^+]_i\,[Cl^-]_i} = \frac{4}{C\,C_1} = \frac{4}{4{,}25 \times 10^{-2} \times 5{,}00 \times 10^{-2}}$$

$$Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$$

PIÈGE
Utiliser C et C_1 sans tenir compte de la dilution due au mélange : on trouverait $4{,}7 \times 10^2$, quatre fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, car les volumes (2,0 mL) n'en ont que deux. Un quotient de réaction s'écrit sans unité, les concentrations étant exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



4 Sachant que la constante d'équilibre à 25 °C vaut $K = 6{,}4 \times 10^9$, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

Données utiles $Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$ (Q3)

$Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$ est inférieur à $K = 6{,}4 \times 10^9$. D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation, celui de la formation de $AgCl(s)$.

Cette prévision est en accord avec l'observation : un précipité blanc apparaît dans le tube.

$Q_{r,i} < K$: évolution en sens direct, le précipité de chlorure d'argent se forme.

COMPRENDRE
K est très grande : la réaction peut être considérée comme totale. C'est une des conditions pour qu'elle serve de support à un titrage, avec la rapidité et l'unicité.

1.1 Quelle verrerie utiliser pour préparer les 200 mL de solution d'Adiaril ?

Le contenu du sachet est introduit dans une fiole jaugée de 200 mL. On ajoute de l'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution complète, on complète jusqu'au trait de jauge, puis on bouche et on homogénéise.

Une fiole jaugée de 200 mL.

1.2 Quelle verrerie utiliser pour prélever $V_2 = 20{,}0$ mL de solution ?

Le volume prélevé fixe la quantité d'ions chlorure titrée : il doit être mesuré avec précision.

Une pipette jaugée de 20,0 mL, munie d'une propipette.

COMPRENDRE
Les 200 mL d'eau distillée ajoutés ensuite n'ont pas besoin d'être précis : une éprouvette graduée suffit, car l'eau ne modifie pas la quantité d'ions chlorure présente dans le bécher.

2.1 Avant l'équivalence : a) exprimer littéralement la conductivité σ_1 du mélange ; b) indiquer les ions qui participent aux termes B (pratiquement constant) et D_1 (variable) de $\sigma_1 = B + D_1$; c) en déduire que la conductivité diminue faiblement.

Données utiles $\lambda(Cl^-) = 7{,}63\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

a) Avant l'équivalence, les ions Ag^+ versés sont entièrement consommés : ils sont absents de la solution. Les ions NO_3^- versés, spectateurs, y restent. Les autres ions viennent du sachet.

$$\sigma_1 = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{K^+}[K^+] + \lambda_{Ci^{3-}}[Ci^{3-}] + \lambda_{gluc^-}[gluc^-] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{NO_3^-}[NO_3^-]$$

b) Le volume étant considéré comme constant, les concentrations des ions qui ne réagissent pas et ne sont pas apportés ne changent pas.

- B : ions Na^+, K^+, citrate et gluconate.
- D_1 : ions Cl^- (consommés) et NO_3^- (apportés).

c) Chaque ion Cl^- qui précipite est remplacé dans la solution par un ion NO_3^-. Or $\lambda_{NO_3^-} = 7{,}14$ est un peu plus petit que $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$: D_1 diminue légèrement.

$\sigma_1 = B + D_1$ diminue faiblement : un ion Cl^- est remplacé par un ion NO_3^- à peine moins conducteur.

PIÈGE
Faire figurer Ag^+ dans σ_1. Avant l'équivalence, l'ion argent est le réactif limitant : sa concentration dans le bécher est nulle.

MÉTHODE
Pour prévoir une pente en conductimétrie : lister les ions présents, repérer ceux dont la concentration varie, puis comparer les conductivités ioniques molaires de l'ion qui disparaît et de celui qui le remplace.

2.2 Après l'équivalence : a) exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange ; b) indiquer les ions qui participent aux termes B et D_2 de $\sigma_2 = B + D_2$; c) en déduire que la conductivité augmente nettement.

Données utiles $\lambda(Ag^+) = 6{,}19\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

a) Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions Cl^- dans la solution. Les ions Ag^+ versés ne réagissent plus et s'accumulent, comme les ions NO_3^-.

$$\sigma_2 = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{K^+}[K^+] + \lambda_{Ci^{3-}}[Ci^{3-}] + \lambda_{gluc^-}[gluc^-] + \lambda_{Ag^+}[Ag^+] + \lambda_{NO_3^-}[NO_3^-]$$

b)

- B : ions Na^+, K^+, citrate et gluconate, comme avant l'équivalence.
- D_2 : ions Ag^+ et NO_3^-, tous deux apportés par la solution titrante.

c) Les concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$ augmentent toutes les deux à chaque ajout et aucun ion ne disparaît : les deux termes de D_2 croissent ensemble.

$\sigma_2 = B + D_2$ augmente nettement : des ions Ag^+ et NO_3^- s'ajoutent à la solution sans rien remplacer.

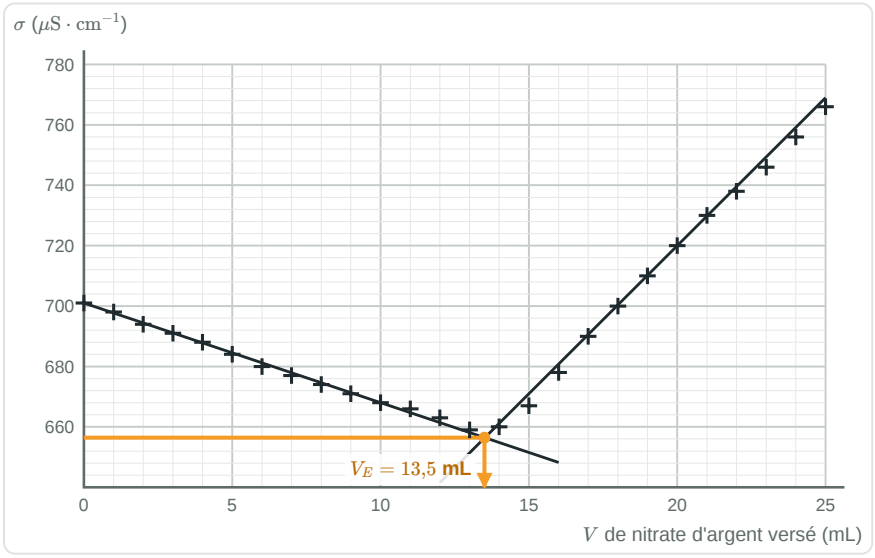
COMPRENDRE
Avant l'équivalence, la variation dépend de la différence $7{,}14 - 7{,}63 = -0{,}49$; après, de la somme $7{,}14 + 6{,}19 = 13{,}33\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$. D'où la rupture de pente qui repère l'équivalence.

3.1 Déterminer sur le graphe de l'annexe 3 le volume de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

On trace la droite moyenne passant par les points de la partie décroissante, puis celle des points de la partie croissante. L'équivalence correspond à leur point d'intersection, dont on lit l'abscisse.

$V_E = 13{,}5$ mL

PIÈGE
Prendre l'abscisse du point le plus bas (13 mL). Près de l'équivalence les points s'écartent des droites : seule l'intersection des deux droites donne V_E.



3.1 · Annexe 3 complétée : les deux droites moyennes se coupent à l'équivalence

3.2 En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution (S).

Données utiles $C = 4{,}25 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 20{,}0\ \text{mL}$; $V_E = 13{,}5\ \text{mL}$ (Q3.1)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$:

$n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $C_S\, V_2 = C\, V_E$.

$$C_S = \frac{C\, V_E}{V_2} = \frac{4{,}25 \times 10^{-2} \times 13{,}5}{20{,}0}$$

$C_S = 2{,}87 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par 220 mL au lieu de 20,0 mL. L'eau distillée ajoutée dans le bécher ne change pas la quantité d'ions chlorure : c'est le volume prélevé V_2 qui compte.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{4.25 \times 10^{-2} \times 13.5}{20.0} \approx 0.0286875$

3.3 En déduire la masse m_{exp} d'ions chlorure dans le sachet.

Données utiles $C_S = 2{,}87 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3.2) ; $V = 200\ \text{mL}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le sachet entier a été dissous dans $V = 200$ mL de solution (S), de concentration C_S en ions chlorure :

$$m_{\text{exp}} = n(\text{Cl}^-)\, M(\text{Cl}) = C_S\, V\, M(\text{Cl})$$

$$m_{\text{exp}} = 2{,}87 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} \times 35{,}5 = 0{,}204\ \text{g}$$

$m_{\text{exp}} = 0{,}204$ g, soit 204 mg.

COMPRENDRE
La masse molaire de l'ion Cl^- est celle de l'atome de chlore : la masse de l'électron supplémentaire est négligeable.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.0286875 \times 200 \times 10^{-3} \times 35.5 \approx 0.2036813$

3.4 Comparer ce résultat à la masse m_{lue} indiquée sur l'étiquette en calculant l'erreur relative.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 0{,}204$ g (Q3.3) ; $m_{\text{lue}} = 0{,}210$ g (tableau de composition)

$$\frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{lue}}|}{m_{\text{lue}}} = \frac{|0{,}204 - 0{,}210|}{0{,}210} = 0{,}030$$

L'écart est faible : il peut s'expliquer par l'incertitude sur la lecture graphique de V_E et sur les volumes mesurés.

Erreur relative de 3,0 % : le titrage confirme la masse d'ions chlorure indiquée sur l'étiquette.

MÉTHODE
Conserver dans la calculatrice la valeur non arrondie de m_{exp}. Avec 0,204 g arrondi, on obtiendrait 2,9 % : l'écart vient seulement de l'arrondi intermédiaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.210 - 0.20368125}{0.210} \approx 0.03008929$