Corrigé complet — Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**Voyager en se repérant: le G.P.S. et les horloges** Deuxième loi de Newton · Mouvement circulaire uniforme d'un satellite · Célérité et longueur d'onde · Dispersion · Analyse dimensionnelle · Période d'un pendule	9,5 pts	1 h 57	16 questions	p. 2
Ex 2	**Oxydo-réduction** Couples oxydant-réducteur · Quotient de réaction · Critère d'évolution spontanée · Pile cuivre-zinc · Polarité et sens du courant · Système hors équilibre	2,5 pts	26 min	8 questions	p. 9
Ex 3	**Estérification** Estérification · Tableau d'avancement · Quotient de réaction et constante d'équilibre · Taux d'avancement final · Déplacement d'équilibre par excès d'un réactif	4 pts	52 min	8 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Titre alcalimétrique d'une eau minérale** Titrage pH-métrique · Diagramme de prédominance · Indicateur coloré · Équivalence et méthode de la dérivée · Concentration en masse	4 pts	52 min	12 questions	p. 16

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.

Voyager en se repérant: le G.P.S. et les horloges

Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **9,5 points** **Durée conseillée 1 h 57**

1.1 Donner l'expression vectorielle de l'accélération $\vec{a}_G$ d'un satellite en fonction des données, puis montrer que son mouvement circulaire est uniforme.

Système {satellite}, de masse m et de centre G ; référentiel géocentrique supposé galiléen. Seule force : l'attraction gravitationnelle de la Terre, dirigée de G vers le centre O de la Terre.
Avec $\vec{u}_N$ unitaire, de G vers O, et $OG = R_T + h$:

$$\vec{F} = \frac{G\,m\,M_T}{(R_T+h)^2}\,\vec{u}_N$$

Deuxième loi de Newton : $\vec{F} = m\,\vec{a}_G$, donc

$$\vec{a}_G = \frac{G\,M_T}{(R_T+h)^2}\,\vec{u}_N$$

Dans le repère de Frenet, pour une trajectoire circulaire de rayon $R_T + h$: $\vec{a}_G = \dfrac{v^2}{R_T+h}\,\vec{u}_N + \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\,\vec{u}_T$.

L'accélération trouvée n'a pas de composante selon $\vec{u}_T$: $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$.

$\vec{a}_G = \dfrac{G\,M_T}{(R_T+h)^2}\,\vec{u}_N$; la valeur v de la vitesse est constante : le mouvement circulaire est **uniforme**.

PIÈGE
Écrire h^2 au dénominateur : la distance utile est celle entre les centres, $R_T + h$. Autre erreur : dire « $\vec{a}_G$ est constant ». Sa direction change sans cesse, seule sa valeur est constante.

MÉTHODE
Satellite en orbite circulaire : deuxième loi de Newton, puis identification avec l'accélération dans le repère de Frenet. La composante tangentielle donne l'uniformité, la composante normale donne la vitesse.

1.2 Exprimer la vitesse du satellite en fonction de G, R_T, M_T et h dans le référentiel géocentrique.

Par identification des composantes selon $\vec{u}_N$ (question 1.1) :

$$\frac{v^2}{R_T+h} = \frac{G\,M_T}{(R_T+h)^2} \quad \text{soit} \quad v^2 = \frac{G\,M_T}{R_T+h}$$

$$v = \sqrt{\frac{G\,M_T}{R_T+h}}$$

COMPRENDRE
La masse du satellite n'intervient pas : tous les satellites placés à la même altitude ont la même vitesse. Plus l'altitude est grande, plus la vitesse est faible.

1.3 Vérifier que la vitesse et la période de révolution annoncées dans le texte sont compatibles avec l'altitude des satellites.

Données utiles $G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \text{N} \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{m}^2$; $M_T = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg ; $R_T = 6380$ km ; $h = 20\,180$ km ; texte : $v \approx 14\,000\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, $T \approx 12$ h

Rayon de l'orbite : $R_T + h = 6380 + 20\,180 = 26\,560\ \text{km} = 2{,}656 \times 10^7$ m.

Vitesse (question 1.2) :

$$v = \sqrt{\frac{6{,}67 \times 10^{-11} \times 5{,}98 \times 10^{24}}{2{,}656 \times 10^7}} = 3{,}88 \times 10^3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

soit $v = 3{,}88 \times 10^3 \times 3{,}6 = 1{,}40 \times 10^4\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$.

Période : le satellite parcourt la circonférence $2\pi(R_T + h)$ à vitesse constante, donc

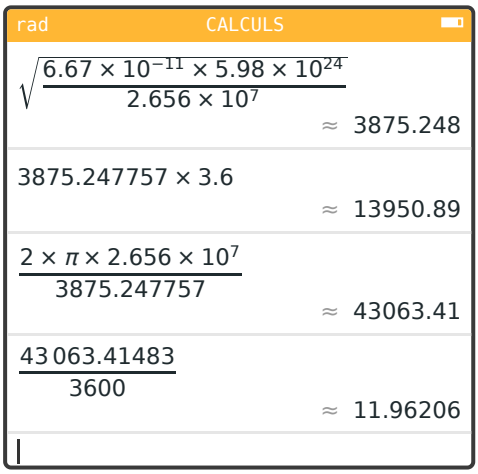
$$T = \frac{2\pi\,(R_T + h)}{v} = \frac{2\pi \times 2{,}656 \times 10^7}{3{,}88 \times 10^3} = 4{,}31 \times 10^4\ \text{s} \approx 12{,}0\ \text{h}$$

$v = 1{,}40 \times 10^4\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ et $T \approx 12{,}0$ h : les valeurs du texte ($14\,000\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, 12 heures) sont compatibles avec l'altitude de $20\,180$ km.

PIÈGE
Laisser le rayon en kilomètres dans la formule de la vitesse : avec G en unités SI, il faut des mètres. La conversion de $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ se fait en multipliant par 3,6.

COMPRENDRE
Résultats à trois chiffres significatifs, comme G et M_T, les données les moins précises. On garde la valeur non arrondie de v en mémoire pour calculer T.

À LA CALCULATRICE



1.4 Un tel satellite est-il géostationnaire ? Justifier.

Un satellite géostationnaire reste à la verticale d'un même point de la Terre. Il faut pour cela que sa période de révolution soit égale à la période de rotation de la Terre sur elle-même (environ 24 h) et que son orbite soit dans le plan de l'équateur.

Ici $T \approx 12$ h, et les orbites sont inclinées de 55° par rapport à l'équateur.

Ces satellites ne sont **pas géostationnaires** : leur période (12 h) est différente de 24 h.

COMPRENDRE
Un seul des deux arguments suffit. Vu du sol, un satellite GPS se déplace dans le ciel : c'est pourquoi le texte parle d'une « configuration mouvante ».

2.1.1 Calculer les longueurs d'onde dans le vide des ondes émises par les satellites.

Données utiles $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $f_1 = 1{,}6$ GHz ; $f_2 = 1{,}2$ GHz

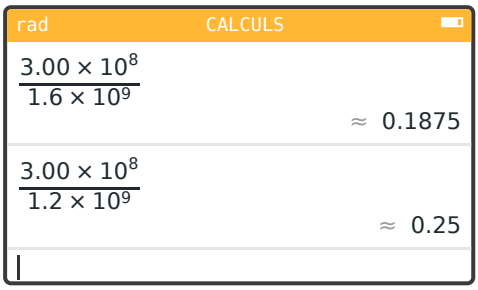
Dans le vide : $\lambda = \dfrac{c}{f}$, avec $1\ \text{GHz} = 10^9$ Hz.

$$\lambda_1 = \frac{3{,}00 \times 10^8}{1{,}6 \times 10^9} = 0{,}19\ \text{m} \qquad \lambda_2 = \frac{3{,}00 \times 10^8}{1{,}2 \times 10^9} = 0{,}25\ \text{m}$$

$\lambda_1 = 0{,}19$ m (pour 1,6 GHz) et $\lambda_2 = 0{,}25$ m (pour 1,2 GHz)

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les fréquences. La fréquence la plus élevée correspond à la longueur d'onde la plus courte.

À LA CALCULATRICE



2.1.2 Calculer la durée t mise par le signal pour aller du satellite S au récepteur R, le satellite étant à la verticale de R.

Données utiles $h = 20\,180\ \text{km} = 2{,}018 \times 10^7$ m ; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

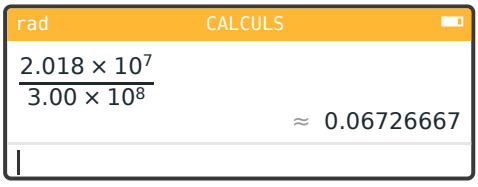
Le signal parcourt la distance $SR = h$ à la célérité c :

$$t = \frac{h}{c} = \frac{2{,}018 \times 10^7}{3{,}00 \times 10^8}$$

$t = 6{,}73 \times 10^{-2}$ s, soit environ 67 ms

PIÈGE
Oublier de convertir l'altitude en mètres : le résultat serait mille fois trop petit.

À LA CALCULATRICE



2.1.3 L'erreur sur la distance verticale est de 20 m. Calculer en nanosecondes l'erreur Δt sur la durée de propagation, la comparer à t et commenter.

Données utiles $\Delta h = 20$ m ; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $t = 6{,}73 \times 10^{-2}$ s (2.1.2)

Une erreur Δh sur la distance correspond à une erreur Δt sur la durée :

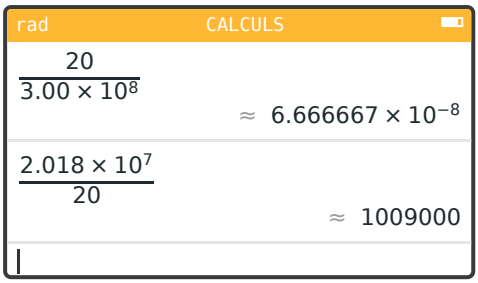
$$\Delta t = \frac{\Delta h}{c} = \frac{20}{3{,}00 \times 10^8} = 6{,}7 \times 10^{-8}\ \text{s} = 67\ \text{ns}$$

Comparaison : $\dfrac{t}{\Delta t} = \dfrac{6{,}73 \times 10^{-2}}{6{,}7 \times 10^{-8}} \approx 1{,}0 \times 10^6$.

$\Delta t = 67$ ns : c'est environ un million de fois plus petit que t. La durée de propagation doit donc être mesurée avec une précision relative de l'ordre de 10^{-6}, ce qui exige des horloges extrêmement précises.

COMPRENDRE
Le rapport des durées est égal au rapport des distances $h/\Delta h$. Une erreur d'une seule microseconde sur la durée donnerait déjà 300 m d'erreur sur la position.

À LA CALCULATRICE



2.1.4 Calculer le nombre N de mesures pour que l'erreur passe de 20 m à 20 cm, puis la durée nécessaire. Discuter l'intérêt d'une telle précision pour un récepteur mobile.

Données utiles erreur divisée par $\sqrt{N}$ pour N mesures ; un signal toutes les millisecondes

L'erreur doit être divisée par $\frac{20}{0{,}20} = 100$, donc $\sqrt{N} = 100$ et $N = 100^2 = 1{,}0 \times 10^4$ mesures.

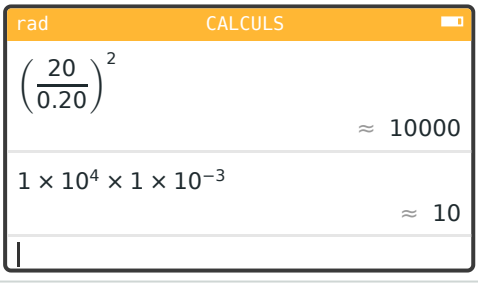
Une mesure par milliseconde : durée $= 1{,}0 \times 10^4 \times 1{,}0 \times 10^{-3} = 10$ s.

Pendant ces 10 s, un récepteur mobile se déplace de bien plus que 20 cm : un piéton parcourt une dizaine de mètres, une voiture plus de cent mètres.

$N = 1{,}0 \times 10^4$ mesures, soit une durée de 10 s. Cette précision n'a d'intérêt que pour un récepteur immobile ; pour un récepteur mobile, elle est illusoire.

PIÈGE
Répondre $N = 100$. L'erreur est divisée par $\sqrt{N}$ et non par N : il faut élever le rapport 100 au carré. Gagner un facteur 100 en précision coûte donc dix mille mesures.

À LA CALCULATRICE



2.2 Dans l'atmosphère, le signal se propage à une célérité différente de c. Sa fréquence et sa longueur d'onde sont-elles modifiées ? Justifier.

La fréquence d'une onde est imposée par la source (l'émetteur du satellite) : elle ne dépend pas du milieu traversé. Elle n'est donc pas modifiée.

La longueur d'onde vaut $\lambda = \frac{v}{f}$, où v est la célérité dans le milieu.

Comme f est inchangée et que v est différente de c, la longueur d'onde change.

La fréquence n'est **pas modifiée** ; la longueur d'onde **est modifiée** (elle diminue si la célérité diminue).

MÉTHODE
À retenir pour tout changement de milieu : la fréquence et la période se conservent, la célérité et la longueur d'onde changent ensemble, dans le même rapport.

2.3 À quel phénomène ondulatoire la dernière phrase du texte fait-elle allusion ?

La dernière phrase indique que les deux signaux, de fréquences différentes (1,6 GHz et 1,2 GHz), se propagent à des vitesses légèrement différentes. La célérité de l'onde dépend donc de sa fréquence dans la haute atmosphère.

Il s'agit de la **dispersion** : la haute atmosphère est un milieu dispersif pour ces ondes radio.

PIÈGE
Confondre avec la diffraction ou la réfraction. Le mot attendu repose sur un seul critère : une célérité qui dépend de la fréquence.

COMPRENDRE
Même phénomène que pour la lumière dans un prisme. Le récepteur géodésique compare les retards des deux signaux pour évaluer, puis corriger, l'effet de l'atmosphère.

3.1 Montrer, par analyse dimensionnelle, que $\sqrt{\frac{l}{g}}$ est homogène à une durée.

l est une longueur : $[l] = \mathrm{L}$. L'intensité de la pesanteur g est une accélération ($\mathrm{m \cdot s^{-2}}$) : $[g] = \mathrm{L \cdot T^{-2}}$.

$$\left[\sqrt{\frac{l}{g}}\right] = \left(\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{L \cdot T^{-2}}}\right)^{1/2} = \left(\mathrm{T^2}\right)^{1/2} = \mathrm{T}$$

$\sqrt{\frac{l}{g}}$ a la dimension T : cette grandeur est bien homogène à une durée.

MÉTHODE
Remplacer chaque grandeur par sa dimension (L, T, M), simplifier, conclure. On peut raisonner de même avec les unités : $\sqrt{\mathrm{m/(m \cdot s^{-2})}} = \mathrm{s}$.

3.2 Quel écart relatif par rapport à T_0 observe-t-on sur la période du pendule lorsque l'amplitude est de 4° ?

Données utiles $T = T_0\left(1 + \frac{\alpha^2}{16}\right)$, α en radian ; $\alpha = 4^\circ$

Écart relatif : $\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{T_0\left(1 + \frac{\alpha^2}{16}\right) - T_0}{T_0} = \frac{\alpha^2}{16}$

Conversion : $\alpha = 4 \times \frac{\pi}{180} = 7{,}0 \times 10^{-2}$ rad.

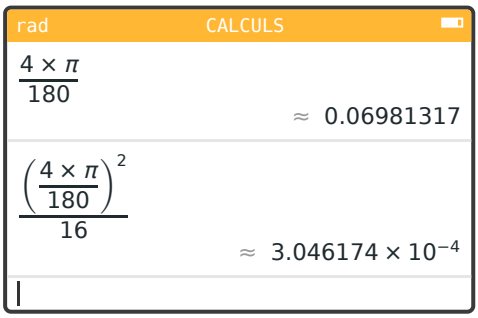
$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{\left(7{,}0 \times 10^{-2}\right)^2}{16} = 3 \times 10^{-4}$$

$\frac{T - T_0}{T_0} = 3 \times 10^{-4}$, soit 0,03 %

PIÈGE
Laisser l'angle en degrés : on trouverait $4^2/16 = 1$, soit une période doublée, ce qui est absurde pour une petite amplitude.

COMPRENDRE
L'écart est très faible : pour de petites oscillations, la période ne dépend presque pas de l'amplitude. Sur une journée, 0,03 % représente tout de même 26 s.

À LA CALCULATRICE



3.3 Une horloge à balancier a une période $T_1 = 2{,}000$ s là où la pesanteur vaut g_1. Quelle est la période T_2 d'une horloge identique là où elle vaut g_2, avec la même amplitude ?

Données utiles $T_1 = 2{,}000$ s ; $g_1 = 9{,}810\ \text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$; $g_2 = 9{,}800\ \text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$

$T_1 = 2\pi\sqrt{\dfrac{l}{g_1}}\left(1+\dfrac{\alpha^2}{16}\right)$ et $T_2 = 2\pi\sqrt{\dfrac{l}{g_2}}\left(1+\dfrac{\alpha^2}{16}\right)$, avec la même longueur l et la même amplitude α.

En faisant le rapport : $\dfrac{T_2}{T_1} = \sqrt{\dfrac{g_1}{g_2}}$, donc

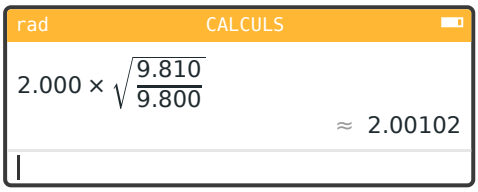
$$T_2 = T_1\sqrt{\frac{g_1}{g_2}} = 2{,}000 \times \sqrt{\frac{9{,}810}{9{,}800}}$$

$T_2 = 2{,}001$ s

COMPRENDRE
Quatre chiffres significatifs, comme les données. La pesanteur étant plus faible, le balancier oscille plus lentement : l'horloge retarde d'environ 44 s par jour.

MÉTHODE
Le rapport des deux périodes élimine tout ce qui est commun, ici la longueur et le terme d'amplitude : inutile de calculer l.

À LA CALCULATRICE



3.4 Pourquoi une horloge à balancier ne convient-elle pas pour déterminer une longitude ?

La période du balancier dépend de l'intensité de la pesanteur g (question 3.3). Or g varie d'un lieu à l'autre du globe, notamment avec la latitude. Au cours du voyage, la période de l'horloge change : elle avance ou retarde et ne conserve plus l'heure du méridien de Greenwich.

L'horloge à balancier dérive lorsque le navire se déplace, car sa période dépend de g : l'écart horaire mesuré, donc la longitude, est faux.

COMPRENDRE
Autres défauts à bord d'un navire : le roulis et le tangage perturbent les oscillations, et la longueur du balancier varie avec la température.

3.5 L'horloge à ressort spiral de John Harrison ne dériva pas de plus de 15 s en 156 jours. Calculer la précision de cette horloge.

Données utiles dérive $\delta t = 15$ s ; durée $\Delta t = 156$ jours

La précision est l'écart relatif entre la dérive et la durée mesurée, exprimées dans la même unité.

$\Delta t = 156 \times 24 \times 3600 = 1{,}35 \times 10^7$ s

$$\frac{\delta t}{\Delta t} = \frac{15}{1{,}35\times10^7} = 1{,}1\times10^{-6}$$

Précision : $\dfrac{\delta t}{\Delta t} = 1{,}1\times10^{-6}$, soit environ une seconde de dérive pour un million de secondes

COMPRENDRE
Cela représente une dérive inférieure à 0,1 s par jour. L'horloge à balancier de la question 3.3 en perdait 44 dans le même temps.

3.6 À quelle distance en kilomètres, sur le parallèle de Plymouth (latitude 50° nord), correspondent les 15 s de dérive ?

Données utiles $R_T = 6380$ km ; $\lambda = 50^\circ$; $\delta t = 15$ s ; rotation de la Terre : un tour en 24 h $= 86\,400$ s

Rayon du parallèle : dans le triangle rectangle formé par le centre O de la Terre, le point P et l'axe des pôles, $OP = R_T$ et l'angle en P vaut λ (angles alternes-internes), donc

$$r = R_T \cos\lambda = 6380 \times \cos 50^\circ = 4{,}10 \times 10^3 \text{ km}$$

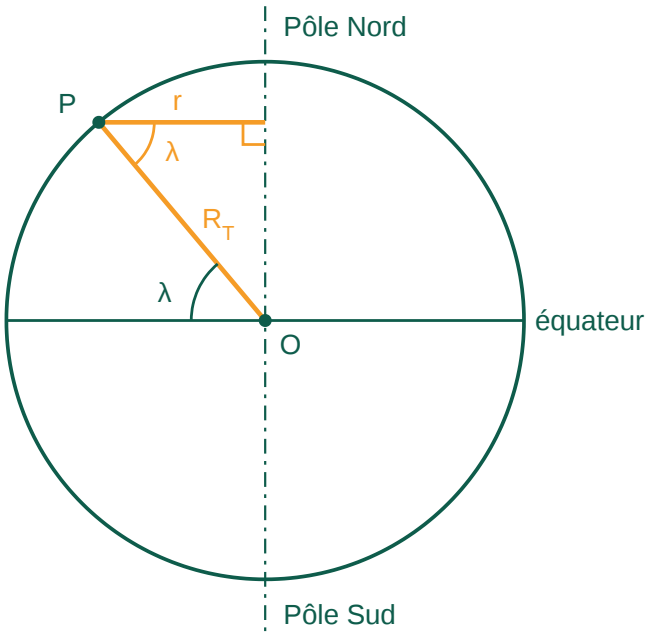
La Terre fait un tour sur elle-même en 24 h : le point P parcourt la circonférence $2\pi r$ du parallèle en $86\,400$ s. Une erreur de 15 s sur l'heure correspond donc à la distance

$$d = 2\pi r \times \frac{\delta t}{86\,400} = 2\pi \times 4{,}10 \times 10^3 \times \frac{15}{86\,400}$$

$$\boxed{d = 4{,}5 \text{ km}}$$

PIÈGE
Utiliser R_T à la place de r : on obtiendrait 7,0 km, valeur valable seulement à l'équateur. Vérifier aussi que la calculatrice est en degrés pour $\cos 50^\circ$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la dérive de 15 s. Après cinq mois de mer, l'erreur de position due à l'horloge reste inférieure à 5 km.



3.6 · Rayon r du parallèle de latitude λ

À LA CALCULATRICE

deg CALCULS

$6380 \times \cos(50°)$
≈ 4100.985

$\frac{2 \times \pi \times 6380 \times \cos(50°) \times 15}{86\,400}$
≈ 4.473481

Oxydo-réduction

Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **2,5 points** **Durée conseillée 26 min**

1.1 Écrire une équation de réaction associée à la transformation observée.

La teinte bleue, due aux ions $\mathrm{Cu^{2+}}$, disparaît et un métal se dépose sur le zinc : les ions cuivre (II) sont réduits en cuivre par le zinc, qui est oxydé.

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)}$$

MÉTHODE
Partir des observations : l'espèce qui disparaît (ici la couleur bleue de $\mathrm{Cu^{2+}}$) est un réactif, celle qui apparaît (le dépôt de cuivre) est un produit. Les ions sulfate, spectateurs, ne figurent pas dans l'équation.

1.2 Donner l'expression littérale du quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial, puis faire l'application numérique.

Données utiles $V = 20$ mL de chaque solution ; $c = 0{,}20\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ pour chacune

Pour l'équation écrite en 1.1, les solides n'interviennent pas :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_i}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i}$$

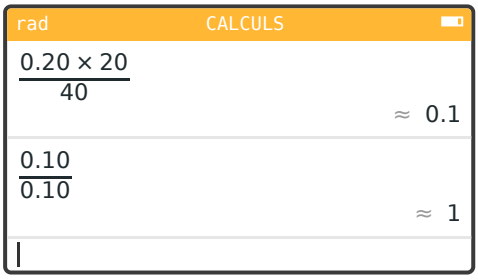
Après mélange de deux volumes égaux, chaque concentration est divisée par deux : $[\mathrm{Zn^{2+}}]_i = [\mathrm{Cu^{2+}}]_i = \dfrac{0{,}20 \times 20}{40} = 0{,}10\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

$$Q_{r,i} = \frac{0{,}10}{0{,}10} = 1{,}0$$

PIÈGE
Faire figurer $\mathrm{Zn\,(s)}$ et $\mathrm{Cu\,(s)}$ dans le quotient. Un solide n'y apparaît jamais : seules les espèces dissoutes comptent, et Q_r n'a pas d'unité.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la concentration $0{,}20\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La dilution ne change pas le résultat ici, car elle touche de la même façon les deux ions.

À LA CALCULATRICE



1.3 Sachant que $K = 10^{37}$ pour la réaction $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)}$, montrer que le sens d'évolution prévu par le critère d'évolution correspond aux observations.

Données utiles $K = 10^{37}$; $Q_{r,i} = 1{,}0$ (1.2)

$Q_{r,i} = 1{,}0 < K = 10^{37}$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation.

Dans ce sens, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont consommés, ce qui explique la décoloration de la solution, et du cuivre métallique se forme au contact du zinc, ce qui explique le dépôt sur la lame de zinc.

$Q_{r,i} < K$: évolution dans le sens direct, en accord avec les deux observations.

COMPRENDRE
K est immense : la transformation est quasi totale. Le transfert d'électrons se fait directement là où $\mathrm{Cu^{2+}}$ touche le zinc ; la lame de cuivre ne joue aucun rôle dans le bécher.

2.1 Quel est le rôle du pont salin ?

Le pont salin relie les deux solutions : par le déplacement de ses ions, il ferme le circuit électrique et maintient chaque solution électriquement neutre pendant que la pile débite.

Le pont salin ferme le circuit et assure l'électroneutralité des deux solutions.

COMPRENDRE
Dans les fils, le courant est porté par les électrons ; dans les solutions et le pont, par les ions. Sans pont salin, le circuit est ouvert et l'intensité est nulle.

2.2 En appliquant le critère d'évolution, déterminer la polarité des électrodes.

Données utiles $[Cu^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $K = 10^{37}$

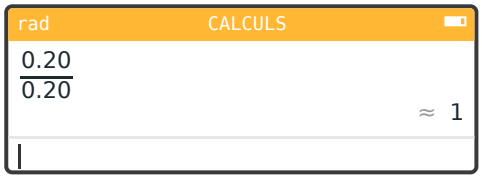
Dans la pile, $Q_{r,i} = \dfrac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \dfrac{0{,}20}{0{,}20} = 1{,}0 < K$: la réaction se fait encore dans le sens direct.

Le zinc est donc oxydé : la lame de zinc cède des électrons au circuit extérieur, c'est le pôle négatif. Les ions Cu^{2+} sont réduits : la lame de cuivre reçoit ces électrons, c'est le pôle positif.

Lame de zinc : pôle $-$; lame de cuivre : pôle $+$.

PIÈGE
Reprendre $0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: dans la pile, les solutions ne sont pas mélangées, chacune garde sa concentration de $0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



2.3 Donner les équations des demi-réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction associée à la transformation qui a lieu dans la pile.

À l'électrode de zinc (anode), oxydation : $Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$

À l'électrode de cuivre (cathode), réduction : $Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$

Les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons ; on les additionne :

$$Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)$$

MÉTHODE
Anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne. Dans une pile, l'anode est le pôle négatif.

2.4 Symboliser cette pile et préciser le sens du courant dans le circuit extérieur.

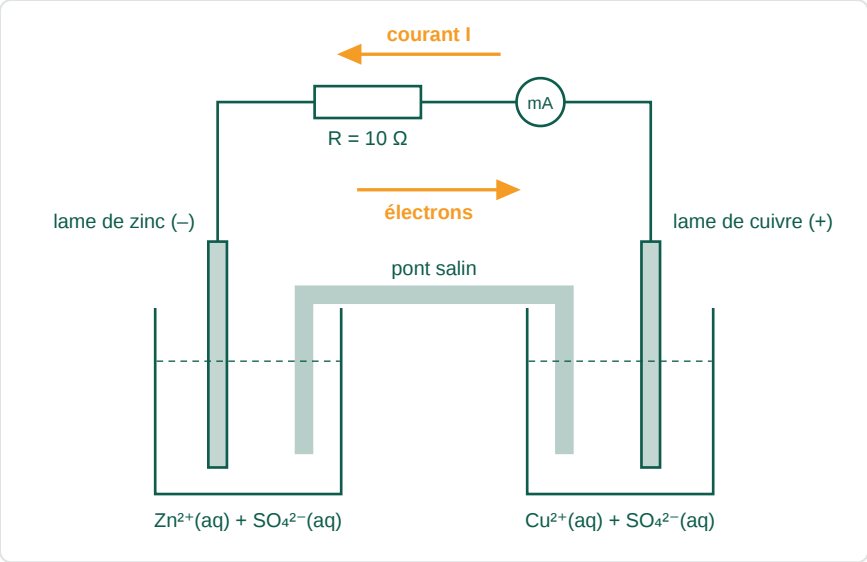
Schéma conventionnel, pôle négatif à gauche, le double trait représentant le pont salin :

$$\ominus\ Zn\,(s)\ |\ Zn^{2+}\,(aq)\ \|\ Cu^{2+}\,(aq)\ |\ Cu\,(s)\ \oplus$$

À l'extérieur de la pile, le courant sort par le pôle positif : il va de la lame de cuivre vers la lame de zinc en traversant le conducteur ohmique et le milliampèremètre. Les électrons circulent en sens inverse.

Dans le circuit extérieur, le courant circule de la lame de cuivre $(+)$ vers la lame de zinc $(-)$.

PIÈGE
Confondre le sens du courant et celui des électrons. Les électrons, chargés négativement, vont du zinc vers le cuivre ; le sens conventionnel du courant est l'opposé.



2.4 · Pile cuivre-zinc en fonctionnement : sens du courant et des électrons

2.5 La pile en fonctionnement constitue-t-elle un système dans l'état d'équilibre ou hors équilibre ? Justifier.

Tant que la pile débite, un courant circule : des électrons sont échangés aux électrodes, la transformation chimique se poursuit et la composition des solutions change. Le quotient de réaction est alors différent de K ($Q_r < K$).

La pile en fonctionnement est un système hors équilibre.

COMPRENDRE

Quand Q_r atteint K, le système est à l'équilibre : plus aucun courant ne circule, la pile est usée. Ici, $K = 10^{37}$: cela revient à l'épuisement presque complet des ions Cu^{2+}.

Estérification

Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner le nom de l'alcool A et la formule semi-développée de l'acide benzoïque.

Données utiles ester : benzoate de méthyle $C_6H_5-COO-CH_3$; $M(\text{A}) = 32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans l'ester $C_6H_5-COO-CH_3$, le groupe C_6H_5-CO- provient de l'acide benzoïque et le groupe $-O-CH_3$ provient de l'alcool, qui est donc CH_3-OH.

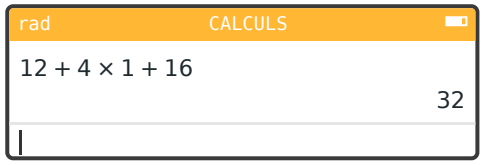
Vérification : $M(CH_4O) = 12 + 4\times 1 + 16 = 32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur du tableau.

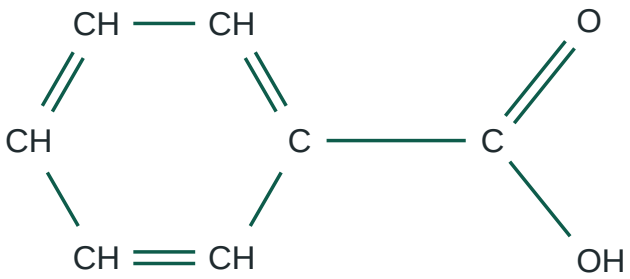
Acide benzoïque : un cycle benzénique lié à un groupe carboxyle, C_6H_5-COOH (formule ci-dessous).

L'alcool A est le **méthanol** CH_3-OH ; l'acide benzoïque a pour formule C_6H_5-COOH.

MÉTHODE
Nom d'un ester : « -oate » désigne la chaîne de l'acide carboxylique, « de -yle » celle de l'alcool. Benzoate de méthyle : acide benzoïque et alcool à un seul carbone.

À LA CALCULATRICE





1.1 · Formule semi-développée de l'acide benzoïque

1.2 Écrire l'équation de la réaction d'estérification.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau :

$$C_6H_5-COOH + CH_3-OH = C_6H_5-COO-CH_3 + H_2O$$

COMPRENDRE
Le signe « = » rappelle que la transformation est limitée : l'hydrolyse de l'ester se produit en sens inverse. L'acide sulfurique est un catalyseur, il ne figure pas dans l'équation.

2.1 Dresser le tableau d'avancement de la transformation pour le mélange équimolaire.

Données utiles $n = 0{,}20$ mol d'alcool A et $n = 0{,}20$ mol d'acide benzoïque

Quantités de matière et avancement en mol :

État	Avanc.	C_6H_5COOH	$+\ CH_3OH$	$=\ C_6H_5COOCH_3$	$+\ H_2O$
initial	0	0,20	0,20	0	0
en cours	x	$0{,}20 - x$	$0{,}20 - x$	x	x
équilibre	$x_{éq}$	$0{,}20 - x_{éq}$	$0{,}20 - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

État final : $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0{,}20 - x_{éq}$ et $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = x_{éq}$.

PIÈGE
Écrire « solvant » ou « excès » dans la colonne de l'eau. Ici le milieu n'est pas aqueux : l'eau est un produit comme l'ester, sa quantité vaut x.

2.2 Écrire l'expression littérale du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$, donner sa valeur et en déduire la valeur de l'avancement à l'équilibre $x_{éq}$.

Données utiles $K = 4$; $n = 0{,}20$ mol ; tableau d'avancement (2.1)

En notant V le volume du mélange :

$$Q_{r,éq} = \frac{[C_6H_5COOCH_3]_{éq}\,[H_2O]_{éq}}{[C_6H_5COOH]_{éq}\,[CH_3OH]_{éq}} = \frac{\frac{x_{éq}}{V} \times \frac{x_{éq}}{V}}{\frac{n - x_{éq}}{V} \times \frac{n - x_{éq}}{V}} = \frac{x_{éq}^2}{(n - x_{éq})^2}$$

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : $Q_{r,éq} = K = 4$.

Comme $x_{éq}$ et $n - x_{éq}$ sont positifs, on prend la racine carrée : $\frac{x_{éq}}{n - x_{éq}} = \sqrt{K}$, d'où $x_{éq} = \sqrt{K}\,(n - x_{éq})$ puis

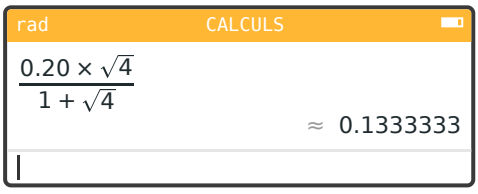
$$x_{éq} = \frac{n\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{0{,}20 \times \sqrt{4}}{1 + \sqrt{4}} = 0{,}13 \text{ mol}$$

$Q_{r,éq} = K = 4$ et $x_{éq} = 0{,}13$ mol

COMPRENDRE
L'eau n'est pas le solvant, sa concentration figure donc dans Q_r. Le volume V se simplifie : inutile de le connaître. Résultat à deux chiffres significatifs, comme $0{,}20$ mol.

MÉTHODE
Mélange équimolaire : le quotient est un carré parfait, la racine carrée évite l'équation du second degré. Garder $x_{éq} = 0{,}1333$ mol en mémoire pour les questions suivantes.

À LA CALCULATRICE



2.3 Exprimer le taux d'avancement final τ de cette réaction puis le calculer.

Données utiles $x_{éq} = 0{,}133$ mol (2.2) ; $n = 0{,}20$ mol

Par définition : $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}}$.

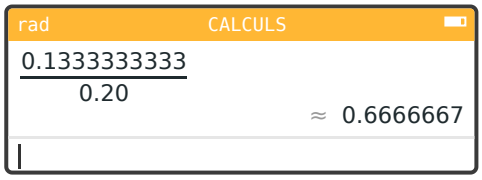
Si la transformation était totale, les deux réactifs, introduits en quantités égales, seraient entièrement consommés : $n - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n = 0{,}20$ mol.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{n} = \frac{0{,}133}{0{,}20} = 0{,}67$$

$\tau = 0{,}67$, soit $67\ \%$

PIÈGE
Calculer avec la valeur arrondie $0{,}13$ mol donne $0{,}65$: l'arrondi se fait seulement à la fin.

À LA CALCULATRICE



2.4 Déterminer la composition du mélange final.

Données utiles $x_{éq} = 0{,}133$ mol (2.2) ; tableau d'avancement (2.1)

On lit la dernière ligne du tableau d'avancement.

- Produits : $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = x_{éq} = 0{,}13$ mol.
- Réactifs restants : $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = n - x_{éq} = 0{,}20 - 0{,}133 = 0{,}067$ mol.

$0{,}13$ mol de benzoate de méthyle, $0{,}13$ mol d'eau, $0{,}067$ mol d'acide benzoïque et $0{,}067$ mol de méthanol.

MÉTHODE
Contrôle rapide : avec ces quantités, $Q_r = \left(\frac{0{,}133}{0{,}067}\right)^2 \approx 4$, on retrouve bien K.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.20 - 0.1333333333 \approx 0.06666667$

2.5 Pour un nouveau mélange initial, calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre $x'_{éq}$ (équation du second degré).

Données utiles $n_1 = 0{,}20$ mol d'acide benzoïque ; $n_2 = 0{,}50$ mol d'alcool A ; $K = 4$

À l'équilibre, il reste $n_1 - x'_{éq}$ d'acide et $n_2 - x'_{éq}$ d'alcool ; il s'est formé $x'_{éq}$ d'ester et $x'_{éq}$ d'eau. Le volume se simplifie encore :

$$Q_{r,éq} = \frac{x'^2_{éq}}{(n_1 - x'_{éq})(n_2 - x'_{éq})} = K$$

Avec les valeurs (en mol) : $4\,(0{,}20 - x'_{éq})(0{,}50 - x'_{éq}) = x'^2_{éq}$

En développant : $0{,}40 - 2{,}8\,x'_{éq} + 4\,x'^2_{éq} = x'^2_{éq}$, soit

$$3\,x'^2_{éq} - 2{,}8\,x'_{éq} + 0{,}40 = 0$$

Discriminant : $\Delta = 2{,}8^2 - 4 \times 3 \times 0{,}40 = 3{,}04$. Les deux solutions sont

$$\frac{2{,}8 - \sqrt{3{,}04}}{6} = 0{,}18 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{2{,}8 + \sqrt{3{,}04}}{6} = 0{,}76 \text{ mol}$$

L'acide benzoïque est le réactif limitant : $x_{max} = n_1 = 0{,}20$ mol. L'avancement ne peut pas dépasser x_{max}, la solution $0{,}76$ mol est donc exclue.

$\boxed{x'_{éq} = 0{,}18 \text{ mol}}$

PIÈGE

Donner les deux racines sans choisir. Une seule a un sens chimique : celle qui est comprise entre 0 et $x_{max} = 0{,}20$ mol.

COMPRENDRE

Le mélange n'est plus équimolaire : le dénominateur n'est plus un carré, la racine carrée de la question 2.2 ne s'applique pas.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.8^2 - 4 \times 3 \times 0.40 \approx 3.04$

$\frac{2.8 - \sqrt{3.04}}{6} \approx 0.1760734$

$\frac{2.8 + \sqrt{3.04}}{6} \approx 0.7572599$

2.6 En déduire le taux d'avancement final. Que peut-on conclure de l'influence des proportions initiales des réactifs sur le déplacement de l'équilibre ?

Données utiles $x'_{éq} = 0{,}176$ mol (2.5) ; $x_{max} = 0{,}20$ mol ; $\tau = 0{,}67$ (2.3)

$$\tau' = \frac{x'_{éq}}{x_{max}} = \frac{0{,}176}{0{,}20} = 0{,}88$$

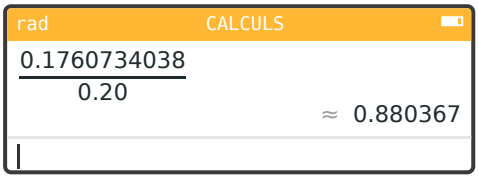
Avec la même quantité d'acide benzoïque, le taux d'avancement final passe de $67\ \%$ (mélange équimolaire) à $88\ \%$ (alcool en excès).

$\tau' = 0{,}88$, soit $88\ \%$: introduire un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester.

COMPRENDRE

La constante K n'a pas changé : seul l'état d'équilibre atteint est différent. On met en excès le réactif le moins coûteux, ici le méthanol, pour mieux transformer l'autre.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Titre alcalimétrique d'une eau minérale

Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 À l'aide du diagramme de l'annexe, donner le pH de l'eau minérale.

Avant tout ajout d'acide ($V_a = 0$ mL), la courbe $\mathrm{pH} = f(V_a)$ part de l'ordonnée 7,0.

$\mathrm{pH} = 7{,}0$ pour l'eau minérale.

PIÈGE
L'annexe porte deux courbes. Le pH se lit sur celle qui décroît régulièrement, avec l'axe de gauche ; l'autre, graduée à droite, est la dérivée.

1.2 Établir le diagramme de prédominance des espèces carbonatées. En déduire la forme prédominante dans cette eau minérale.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a3} = 6{,}3$ pour $\mathrm{CO_2, H_2O}$ / $\mathrm{HCO_3^-}$; $\mathrm{p}K_{a4} = 10{,}3$ pour $\mathrm{HCO_3^-}$ / $\mathrm{CO_3^{2-}}$; $\mathrm{pH} = 7{,}0$ (1.1)

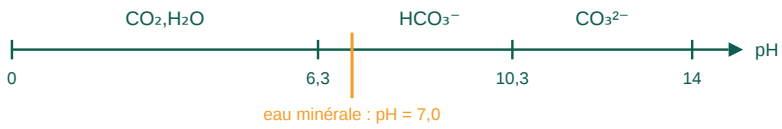
Pour un couple acide/base, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$: l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$.

On en déduit trois domaines : $\mathrm{CO_2, H_2O}$ pour $\mathrm{pH} < 6{,}3$; $\mathrm{HCO_3^-}$ pour $6{,}3 < \mathrm{pH} < 10{,}3$; $\mathrm{CO_3^{2-}}$ pour $\mathrm{pH} > 10{,}3$.

Ici $6{,}3 < 7{,}0 < 10{,}3$.

L'espèce prédominante dans l'eau minérale est l'ion hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$.

COMPRENDRE
L'ion $\mathrm{HCO_3^-}$ est une espèce amphotère : base du premier couple, acide du second. Son domaine est donc encadré par les deux $\mathrm{p}K_a$.



1.2 · Diagramme de prédominance des espèces carbonatées

1.3 Quelle teinte prend la phénolphtaléine dans cette eau ?

Données utiles phénolphtaléine : incolore si $\mathrm{pH} < 8$, rose pâle entre 8 et 10, fuchsia au-delà ; $\mathrm{pH} = 7{,}0$ (1.1)

Le pH de l'eau, 7,0, est inférieur à 8 : il se situe dans le domaine de la forme acide de l'indicateur.

La phénolphtaléine est incolore dans cette eau.

1.4 Par ajout d'acide chlorhydrique, la phénolphtaléine changera-t-elle de couleur ? Peut-on déterminer par l'observation un volume équivalent ?

Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ apportés par l'acide font diminuer le pH, qui part de 7,0. Il reste donc toujours inférieur à 8 et l'indicateur garde sa forme incolore.

La phénolphtaléine ne change pas de couleur : aucun volume équivalent ne peut être repéré par l'observation.

COMPRENDRE
Un indicateur ne signale une équivalence que si le pH traverse sa zone de virage pendant le titrage. Ici il faudrait franchir l'intervalle 8 – 10, alors que le pH s'en éloigne.

1.5 Justifier la valeur nulle du TA de cette eau minérale.

Le TA est le volume d'acide à verser pour titrer les ions CO_3^{2-}, repéré par la décoloration de la phénolphtaléine. Celle-ci est incolore dès le départ : le volume versé jusqu'au virage est nul.

À $\text{pH} = 7{,}0$, très en dessous de $\text{p}K_{a4} = 10{,}3$, les ions CO_3^{2-} sont en quantité négligeable : il n'y a rien à titrer.

$\text{TA} = 0$: cette eau ne contient pratiquement pas d'ions carbonate.

2.1 Écrire l'équation de la réaction utilisée pour le titrage.

L'espèce titrée est la base HCO_3^-, prédominante dans l'eau (1.2) ; le réactif titrant est l'acide H_3O^+.

$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow CO_2, H_2O\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Ne pas faire réagir HCO_3^- comme un acide. Face à H_3O^+, il capte un proton et donne CO_2, H_2O, pas CO_3^{2-}.

2.2 Calculer la quantité n_a d'ions H_3O^+ introduite lorsque $V_a = 14{,}0$ mL. Évaluer la quantité n'_a d'ions H_3O^+ restant dans le mélange. Justifier l'utilisation de cette réaction pour un dosage.

Données utiles $C_a = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 50{,}0$ mL ; à $V_a = 14{,}0$ mL, on lit $\text{pH} \approx 5{,}0$ sur l'annexe

Quantité introduite : $n_a = C_a \times V_a = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 14{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}8 \times 10^{-4}$ mol.

Quantité restante : $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ et le volume du mélange est $V_1 + V_a = 64{,}0$ mL, donc

$$n'_a = 10^{-\text{pH}} \times (V_1 + V_a) = 10^{-5{,}0} \times 64{,}0 \times 10^{-3} = 6{,}4 \times 10^{-7}\ \text{mol}$$

$\dfrac{n'_a}{n_a} \approx 0{,}2\ \%$: presque tous les ions H_3O^+ versés ont été consommés.

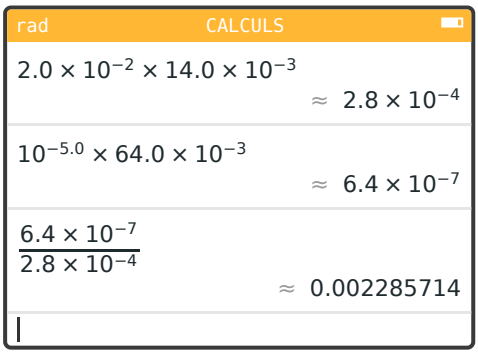
La réaction est donc quasi totale ; elle est aussi rapide et unique.

$n_a = 2{,}8 \times 10^{-4}$ mol ; $n'_a \approx 6{,}4 \times 10^{-7}\ \text{mol} \ll n_a$: la réaction, quasi totale, convient pour un titrage.

PIÈGE
Utiliser V_a seul pour calculer n'_a. Les ions restants sont dispersés dans tout le mélange, soit $V_1 + V_a$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_a. La valeur de n'_a dépend fortement du pH lu (la courbe est très pentue ici) : seul son ordre de grandeur compte, il reste des centaines de fois inférieur à n_a.

À LA CALCULATRICE



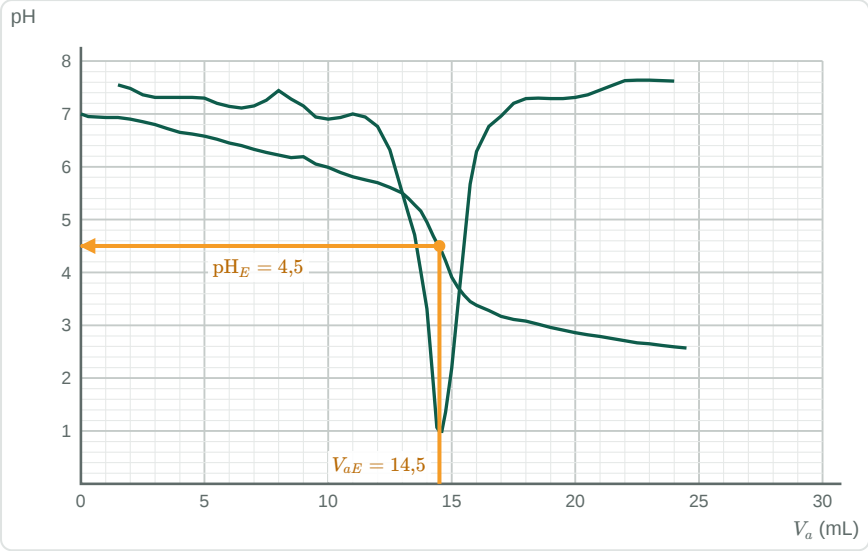
2.3 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.

L'équivalence correspond au saut de pH, là où la pente de la courbe est la plus forte : c'est l'extremum de la courbe dérivée $\dfrac{\text{d pH}}{\text{d}V_a}$ (ici un minimum, car le pH diminue).

Le creux de la dérivée a pour abscisse $V_{aE} = 14{,}5$ mL. On reporte cette abscisse sur la courbe $\text{pH} = f(V_a)$: $\text{pH}_E = 4{,}5$.

Point d'équivalence : $E\,(V_{aE} = 14{,}5\ \text{mL}\ ;\ \text{pH}_E = 4{,}5)$

COMPRENDRE
Le tracé de l'annexe est peu précis : une lecture de V_{aE} entre 14 et 15 mL est acceptable, à condition de garder la même valeur dans les questions suivantes.



2.3 · Annexe complétée : courbe $\mathrm{pH} = f(V_a)$ et courbe dérivée (celle qui présente un creux, graduée à droite dans le sujet) ; en orange, le point d'équivalence E

MÉTHODE
Méthode de la dérivée : 1) repérer l'abscisse de l'extremum de la dérivée ; 2) tracer la verticale ; 3) lire le pH à son intersection avec la courbe de titrage, pas avec la dérivée.

2.4 Justifier le choix du vert de bromocrésol comme indicateur coloré.

Données utiles zone de virage du vert de bromocrésol : 3,8 – 5,4 ; $\mathrm{pH}_E = 4{,}5$ (2.3)

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Or $3{,}8 < 4{,}5 < 5{,}4$.

Le vert de bromocrésol convient : il vire (du bleu au jaune, en passant par le vert) au moment de l'équivalence.

2.5 Déterminer la concentration molaire C des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

Données utiles $C_a = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 50{,}0$ mL ; $V_{aE} = 14{,}5$ mL (2.3)

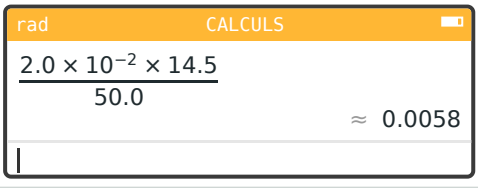
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (une mole pour une mole) : $n(\mathrm{HCO_3^-})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}}$, soit $C \times V_1 = C_a \times V_{aE}$.

$$C = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_1} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2} \times 14{,}5}{50{,}0}$$

$C = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL, car seul leur rapport intervient. Avec une lecture $V_{aE} = 14$ mL, on obtiendrait $5{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

À LA CALCULATRICE



2.6 Déterminer la concentration massique T des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

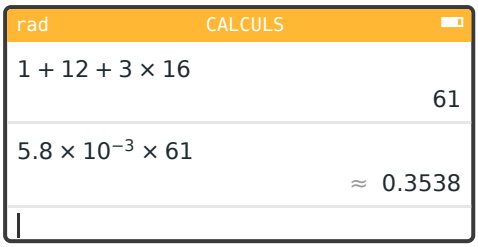
Données utiles $M(\mathrm{H}) = 1$, $M(\mathrm{C}) = 12$, $M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $C = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.5)

$M(\mathrm{HCO_3^-}) = 1 + 12 + 3 \times 16 = 61\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$T = C \times M(\mathrm{HCO_3^-}) = 5{,}8 \times 10^{-3} \times 61$

$T = 0{,}35\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

À LA CALCULATRICE



2.7 Déterminer le TAC de cette eau minérale.

Données utiles $V_1 = 50{,}0$ mL ; $V_{aE} = 14{,}5$ mL (2.3)

Le TAC est le volume d'acide, en mL, nécessaire pour doser 100 mL d'eau avec le même acide. Le volume à l'équivalence est proportionnel au volume d'eau titré ; 100 mL, c'est deux fois V_1 :

$$\text{TAC} = V_{aE} \times \frac{100}{V_1} = 14{,}5 \times \frac{100}{50{,}0}$$

$\text{TAC} = 29$ (il faudrait 29 mL d'acide pour 100 mL d'eau)

PIÈGE
Donner $\text{TAC} = 14{,}5$: le titrage a porté sur 50,0 mL d'eau seulement, alors que la définition se rapporte à 100 mL.

À LA CALCULATRICE

