Corrigé complet — Bac 2024 Métropole Septembre Jour 2

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

Ex 1	**Vol en montgolfière** Équation d'état du gaz parfait · Poussée d'Archimède · Deuxième loi de Newton · Flux et résistance thermiques · Loi de Newton du refroidissement · Équation différentielle du premier ordre	11 pts	1 h 56	14 questions	p. 2
Ex 2	**Traitement contre le varroa** Formule développée · Dilution · Titrage avec suivi pH-métrique · Diagramme de prédominance · Équivalence · Concentration en masse	4 pts	42 min	7 questions	p. 7
Ex 3	**Suivi cinétique d'une décoloration** Pictogrammes de sécurité · pH et produit ionique de l'eau · Dilution · Loi de vitesse d'ordre 1 · Vitesse volumique de disparition · Temps de demi-réaction	5 pts	53 min	11 questions	p. 11

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.

Vol en montgolfière

Bac 2024 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 1 **11 points** **Durée conseillée 1 h 56**

Q1 Montrer que la masse molaire M_{air} de l'air est voisine de $29 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données utiles $M(\text{O}) = 16 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; air : 80 % de N_2 et 20 % de O_2 en quantité de matière

Une mole d'air contient 0,80 mol de N_2 et 0,20 mol de O_2 :

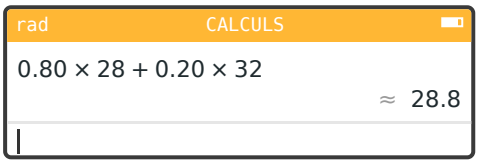
$$M_{air} = 0{,}80 \times 2\,M(\text{N}) + 0{,}20 \times 2\,M(\text{O})$$

$$M_{air} = 0{,}80 \times 28 \times 10^{-3} + 0{,}20 \times 32 \times 10^{-3} = 28{,}8 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{M_{air} = 28{,}8 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 29 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

PIÈGE
Oublier que le diazote et le dioxygène sont diatomiques : avec $M(\text{N})$ et $M(\text{O})$ seuls, on trouve $14{,}4 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, la moitié de la valeur attendue.

À LA CALCULATRICE



Q2 À l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits, exprimer la masse m_{int} de l'air intérieur en fonction de p_{int}, V, M_{air}, R et T_{int}.

Équation d'état du gaz parfait pour l'air de l'enveloppe : $p_{int}\,V = n\,R\,T_{int}$.

La quantité de matière d'air est $n = \dfrac{m_{int}}{M_{air}}$, donc $p_{int}\,V = \dfrac{m_{int}}{M_{air}}\,R\,T_{int}$.

$$\boxed{m_{int} = \frac{p_{int}\,V\,M_{air}}{R\,T_{int}}}$$

COMPRENDRE
À pression et volume fixés, chauffer l'air diminue m_{int} : une partie de l'air sort de l'enveloppe.

Q3 Exprimer le poids total P_{total} du système {montgolfière + air intérieur} en fonction de m_{ens} et m_{int}.

Le système a pour masse totale $m_{ens} + m_{int}$.

$$\boxed{P_{total} = (m_{ens} + m_{int})\,g}$$

Q4 Calculer la valeur de la poussée d'Archimède π_A qui s'exerce sur le système au niveau du sol.

Données utiles $\rho_{ext} = 1{,}2\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $V = 2{,}5 \times 10^3\ \text{m}^3$; $g = 9{,}81\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

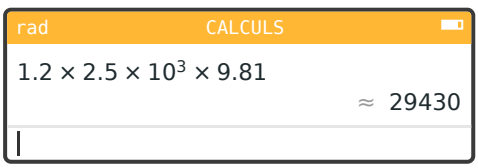
Le fluide dans lequel le ballon est plongé est l'air extérieur :

$$\pi_A = \rho_{ext}\,V\,g = 1{,}2 \times 2{,}5 \times 10^3 \times 9{,}81 = 2{,}943 \times 10^4\ \text{N}$$

$$\boxed{\pi_A = 2{,}9 \times 10^4\ \text{N}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme ρ_{ext} et V. On garde $2{,}943 \times 10^4$ N pour la suite.

À LA CALCULATRICE



Q5 Établir l'expression de la température minimale T_{min} de l'air intérieur permettant le décollage, puis calculer sa valeur en prenant $p_{int} = p_{atm}$.

Données utiles $p_{int} = 1{,}0 \times 10^5$ Pa ; $V = 2{,}5 \times 10^3$ m^3 ; $M_{air} = 29 \times 10^{-3}$ kg · mol^{-1} ; $R = 8{,}31$ J · mol^{-1} · K^{-1} ; $m_{ens} = 500$ kg ; π_A (Q4)

Le ballon décolle si la poussée d'Archimède l'emporte sur le poids : $\pi_A \geqslant P_{total}$, soit $\pi_A \geqslant (m_{ens} + m_{int})\, g$.

D'où $m_{int} \leqslant \dfrac{\pi_A}{g} - m_{ens}$. Avec l'expression de Q2 :

$$\frac{p_{int}\, V\, M_{air}}{R\, T_{int}} \leqslant \frac{\pi_A}{g} - m_{ens} \quad \text{donc} \quad T_{int} \geqslant \frac{p_{int}\, V\, M_{air}}{R\left(\dfrac{\pi_A}{g} - m_{ens}\right)}$$

La plus petite température possible est bien $T_{min} = \dfrac{p_{int}\, V\, M_{air}}{R\left(\dfrac{\pi_A}{g} - m_{ens}\right)}$.

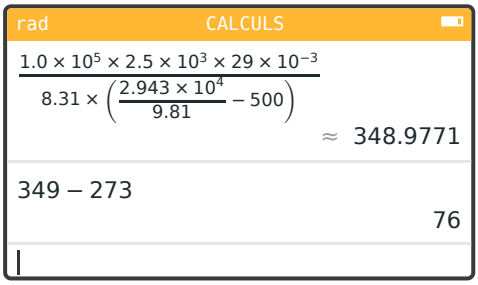
$$T_{min} = \frac{1{,}0 \times 10^5 \times 2{,}5 \times 10^3 \times 29 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times \left(\dfrac{2{,}943 \times 10^4}{9{,}81} - 500\right)} = 349 \text{ K}$$

$T_{min} = 349$ K $\approx 3{,}5 \times 10^2$ K, soit environ 76 °C

PIÈGE
Prendre π_A arrondie à $2{,}9 \times 10^4$ N donne 355 K : la soustraction $\dfrac{\pi_A}{g} - m_{ens}$ amplifie l'arrondi. Remarquer que $\dfrac{\pi_A}{g} = \rho_{ext}\, V = 3{,}0 \times 10^3$ kg.

MÉTHODE
Pour diviser une inégalité par T_{int} ou par $\dfrac{\pi_A}{g} - m_{ens}$, vérifier que ces grandeurs sont positives : le sens de l'inégalité est alors conservé.

À LA CALCULATRICE



Q6 Déterminer la valeur de l'accélération du système, puis celle de sa vitesse au bout de 10 s et au bout de 1 minute d'ascension.

Données utiles $\pi_A = 2{,}9 \times 10^4$ N ; $m_{tot} = 2{,}8 \times 10^3$ kg ; $g = 9{,}81$ m · s^{-2} ; vitesse initiale nulle

Système {montgolfière + air intérieur}, de masse m_{tot} constante, dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Forces : le poids $\vec{P}$ (vers le bas) et la poussée d'Archimède $\vec{\pi}_A$ (vers le haut).

Deuxième loi de Newton : $\vec{P} + \vec{\pi}_A = m_{tot}\, \vec{a}$. En projection sur l'axe (Oz) vertical ascendant :

$$-m_{tot}\, g + \pi_A = m_{tot}\, a_z \quad \text{donc} \quad a_z = \frac{\pi_A}{m_{tot}} - g$$

$a_z = \dfrac{2{,}9 \times 10^4}{2{,}8 \times 10^3} - 9{,}81 = 0{,}55$ m · s^{-2}, soit $a \approx 0{,}5$ m · s^{-2}.

L'accélération est constante et $a_z = \dfrac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}$: par intégration, $v_z(t) = a_z\, t + v_z(0)$, avec $v_z(0) = 0$. Donc $v_z(t) = a_z\, t$.

$v_z(10\text{ s}) = 0{,}5 \times 10 = 5$ m · s^{-1} et $v_z(60\text{ s}) = 0{,}5 \times 60 = 3 \times 10^1$ m · s^{-1}.

$a \approx 0{,}5$ m · s^{-2} ; $v(10\text{ s}) \approx 5$ m · s^{-1} ; $v(60\text{ s}) \approx 3 \times 10^1$ m · s^{-1}

PIÈGE
Oublier le signe du poids dans la projection, ou convertir la minute en secondes trop tard : $t = 60$ s.

COMPRENDRE
L'accélération est la différence de deux valeurs proches (10,4 et 9,81), connues à deux chiffres : un seul chiffre du résultat est fiable. Sans arrondir a, on obtiendrait 5,5 et 33 m · s^{-1}.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.9 \times 10^4}{2.8 \times 10^3} - 9.81$ ≈ 0.5471429

0.5 × 10 ≈ 5

0.5 × 60 ≈ 30

Q7 Commenter les résultats de la question précédente et proposer une piste d'amélioration du modèle, en s'appuyant sur les vitesses en $\mathrm{km \cdot h^{-1}}$.

Données utiles $v(10\ \mathrm{s}) \approx 5\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ et $v(60\ \mathrm{s}) \approx 3 \times 10^1\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ (Q6)

Conversion : $v(10\ \mathrm{s}) = 5 \times 3{,}6 = 18\ \mathrm{km \cdot h^{-1}}$ et $v(60\ \mathrm{s}) = 30 \times 3{,}6 \approx 1{,}1 \times 10^2\ \mathrm{km \cdot h^{-1}}$.

Dans ce modèle, la vitesse augmente proportionnellement au temps, sans limite. Dépasser $100\ \mathrm{km \cdot h^{-1}}$ en une minute d'ascension verticale n'est pas réaliste pour une montgolfière, qui s'élève à quelques mètres par seconde au plus.

Piste d'amélioration : ajouter la force de frottement exercée par l'air, opposée au mouvement et d'autant plus grande que la vitesse est élevée (l'enveloppe est très large). L'accélération diminue alors au cours de la montée et la vitesse tend vers une valeur limite.

$18\ \mathrm{km \cdot h^{-1}}$ puis environ $110\ \mathrm{km \cdot h^{-1}}$: vitesses irréalistes ; il faut tenir compte des frottements de l'air.

COMPRENDRE
Autre limite du modèle : avec l'altitude, la masse volumique de l'air extérieur diminue, donc la poussée d'Archimède aussi. La supposer constante surestime encore l'accélération.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

5 × 3.6 ≈ 18

30 × 3.6 ≈ 108

Q8 Préciser, en justifiant, le sens du flux thermique à travers l'enveloppe simple couche du ballon.

Données utiles $\theta_{int} = 106\ ^\circ\mathrm{C}$; $\theta_{ext} = 21\ ^\circ\mathrm{C}$

Un transfert thermique se fait spontanément du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. Or $\theta_{int} > \theta_{ext}$.

Le flux thermique est dirigé de l'air intérieur vers l'air extérieur.

Q9 Calculer la valeur du flux thermique ϕ_1 à travers une enveloppe simple couche.

Données utiles $R_{th,1} = 3{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{K \cdot W^{-1}}$; $\theta_{int} = 106\ ^\circ\mathrm{C}$; $\theta_{ext} = 21\ ^\circ\mathrm{C}$

$$\phi_1 = \frac{\theta_{int} - \theta_{ext}}{R_{th,1}} = \frac{106 - 21}{3{,}0 \times 10^{-4}} = 2{,}8 \times 10^5\ \mathrm{W}$$

$\phi_1 = 2{,}8 \times 10^5\ \mathrm{W} = 2{,}8 \times 10^2\ \mathrm{kW}$

COMPRENDRE
Un écart de température a la même valeur en °C et en K : aucune conversion.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{106 - 21}{3.0 \times 10^{-4}}$ ≈ 283333.3

Q10 Le flux thermique à travers l'enveloppe à double paroi est $\phi_2 = 165$ kW. Commenter.

Données utiles $\phi_1 = 2{,}8 \times 10^2$ kW (Q9)

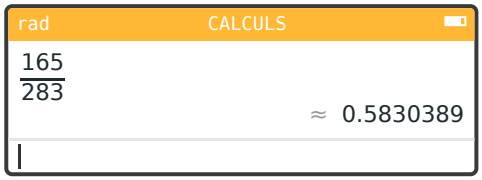
$\phi_2 < \phi_1$: pour le même écart de température, $\dfrac{\phi_2}{\phi_1} = \dfrac{165}{283} \approx 0{,}58$. La double paroi réduit les pertes thermiques d'environ 40 %.

La couche d'air emprisonnée entre les deux épaisseurs de nylon augmente la résistance thermique de l'enveloppe. Il faut donc brûler moins de carburant pour maintenir l'air intérieur à 106 °C.

$\phi_2 \approx 0{,}58\,\phi_1$: l'enveloppe double couche isole mieux et réduit la consommation de carburant.

MÉTHODE
« Commenter » une valeur : la comparer à une autre par un rapport chiffré, puis relier l'écart au contexte du sujet (ici l'économie de carburant annoncée).

À LA CALCULATRICE



Q11 Montrer que la température du système vérifie $\theta(t+\Delta t) - \theta(t) = \dfrac{h\,S\,(\theta_{ext} - \theta(t))\,\Delta t}{C}$.

Système {gourde + boisson}, incompressible, de capacité thermique C, qui n'échange pas de travail avec l'extérieur.

Premier principe entre t et $t+\Delta t$: $\Delta U = Q$.

- Variation d'énergie interne : $\Delta U = C\,\big(\theta(t+\Delta t) - \theta(t)\big)$.
- Transfert thermique reçu pendant Δt, durée assez courte pour que le flux soit considéré constant : $Q = \phi\,\Delta t = h\,S\,(\theta_{ext} - \theta(t))\,\Delta t$.

Donc $C\,\big(\theta(t+\Delta t) - \theta(t)\big) = h\,S\,(\theta_{ext} - \theta(t))\,\Delta t$.

$$\theta(t+\Delta t) - \theta(t) = \frac{h\,S\,(\theta_{ext} - \theta(t))\,\Delta t}{C}$$

COMPRENDRE
ϕ est le flux reçu par le système. Comme $\theta(t) > \theta_{ext}$, il est négatif : le système cède de l'énergie et sa température diminue.

MÉTHODE
Bilan d'énergie : 1) définir le système ; 2) premier principe ; 3) $\Delta U = C\,\Delta\theta$; 4) $Q = \phi\,\Delta t$. En divisant par Δt puis en le faisant tendre vers zéro, on obtient l'équation différentielle.

Q12 Déterminer les expressions littérales des constantes A et B en fonction de θ_0 et θ_{ext}, puis calculer leurs valeurs. Commenter.

Données utiles $\theta_0 = 48\ ^\circ\text{C}$; $\theta_{ext} = 21\ ^\circ\text{C}$; solutions de la forme $\theta(t) = A\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + B$

Aux temps longs, $\mathrm{e}^{-t/\tau}$ tend vers 0 et θ tend vers B. Or le système finit à la température de l'air extérieur : $B = \theta_{ext}$.

Condition initiale : $\theta(0) = A + B = \theta_0$, donc $A = \theta_0 - \theta_{ext}$.

$A = 48 - 21 = 27\ ^\circ\text{C}$ et $B = 21\ ^\circ\text{C}$.

Commentaire : on retrouve les deux coefficients de la modélisation numérique de la figure 2, $\theta(t) = 27 \times \mathrm{e}^{-0{,}000196 \times t} + 21$. Le modèle de la loi de Newton est en accord avec les mesures.

$A = \theta_0 - \theta_{ext} = 27\ ^\circ\text{C}$; $B = \theta_{ext} = 21\ ^\circ\text{C}$

PIÈGE
Écrire $A = \theta_0$: à $t = 0$, l'exponentielle vaut 1 et c'est la somme $A + B$ qui est égale à θ_0.

MÉTHODE
On peut aussi trouver B en reportant la solution dans l'équation différentielle : les termes en A s'annulent et il reste $\dfrac{B}{\tau} = \dfrac{\theta_{ext}}{\tau}$.

Q13 Déterminer la valeur du temps caractéristique τ à partir de la modélisation numérique de la figure 2.

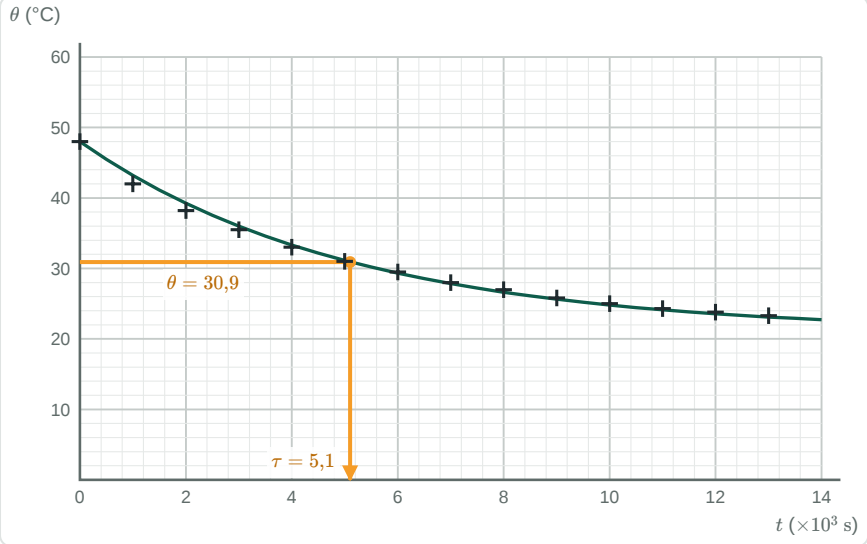
Données utiles modélisation : $\theta(t) = 27 \times \mathrm{e}^{-0{,}000196 \times t} + 21$ (t en s, θ en °C)

On identifie la modélisation à $\theta(t) = A\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + B$: $\dfrac{1}{\tau} = 0{,}000196\ \text{s}^{-1}$.

$$\tau = \frac{1}{0{,}000196} = 5{,}10 \times 10^3\ \text{s}$$

$\tau = 5{,}10 \times 10^3$ s (environ 85 min)

COMPRENDRE
Vérification sur la courbe : à $t = \tau$, $\theta = \theta_{ext} + A\,\mathrm{e}^{-1} = 30{,}9$ °C. Cette température est atteinte vers 5×10^3 s, ce qui confirme la valeur.



À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1}{0.000196} \approx 5102.041$

$21 + 27 \times e^{-1} \approx 30.93274$

Q13 · Figure 2 du sujet : à $t = \tau$, l'écart $\theta - \theta_{ext}$ ne vaut plus que 37 % de A

Q14 En déduire la valeur du coefficient h d'échange thermique surfacique, puis commenter le résultat à l'aide du tableau.

Données utiles $C = 2{,}1 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; $S = 0{,}042\ \text{m}^2$; $\tau = 5{,}10 \times 10^3\ \text{s}$ (Q13) ; sans courant d'air : h de 5 à 10 $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; avec courant d'air : de 10 à 500

$\tau = \dfrac{C}{h\,S}$ donc $h = \dfrac{C}{\tau\,S}$.

$$h = \frac{2{,}1 \times 10^3}{5{,}10 \times 10^3 \times 0{,}042} = 9{,}8\ \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

Cette valeur est comprise entre 5 et 10 $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$: elle correspond à un échange sans courant d'air, ce qui est cohérent avec une expérience réalisée en laboratoire.

$h = 9{,}8\ \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$: échange sans courant d'air

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.1 \times 10^3}{5.10 \times 10^3 \times 0.042} \approx 9.803922$

Traitement contre le varroa

Bac 2024 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 42 min**

Q1 Proposer une formule développée de la molécule d'acide oxalique, sachant qu'elle comporte deux fonctions acide carboxylique.

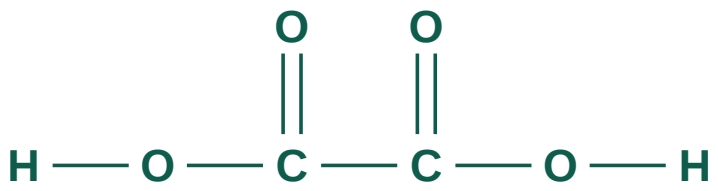
Données utiles formule brute $C_2H_2O_4$

Un groupe carboxyle s'écrit $-COOH$. Deux groupes carboxyle contiennent déjà 2 C, 2 H et 4 O, soit toute la formule brute : les deux atomes de carbone sont donc liés entre eux.

$HOOC-COOH$, dont la formule développée est tracée ci-dessous.

PIÈGE
Une formule développée montre toutes les liaisons, y compris $O-H$. Écrire $HOOC-COOH$ seul donne une formule semi-développée.

MÉTHODE
Vérifier la valence de chaque atome : quatre liaisons pour C, deux pour O, une pour H.



Q1 · Formule développée de l'acide oxalique

Q2 Rédiger un protocole permettant de préparer $100{,}0$ mL de solution S_1 à partir de la solution S, en justifiant la verrerie choisie.

Données utiles S_1 est obtenue en diluant 10 fois S ; $V_1 = 100{,}0$ mL

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $C \times V_S = C_1 \times V_1$ avec $C_1 = \dfrac{C}{10}$, donc

$$V_S = \frac{V_1}{10} = \frac{100{,}0}{10} = 10{,}0 \text{ mL}$$

Protocole :

- verser un peu de solution S dans un bécher ;
- y prélever $10{,}0$ mL avec une pipette jaugée de $10{,}0$ mL munie d'une propipette ;
- les verser dans une fiole jaugée de volume $100{,}0$ mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

La pipette et la fiole jaugées sont choisies car ce sont les verreries les plus précises : les volumes sont attendus au dixième de millilitre.

Prélever $V_S = 10{,}0$ mL de S (pipette jaugée) et compléter à $100{,}0$ mL (fiole jaugée).

PIÈGE
Prélever avec une éprouvette graduée ou directement dans le flacon de solution commerciale : la précision et la propreté de la solution mère sont perdues.

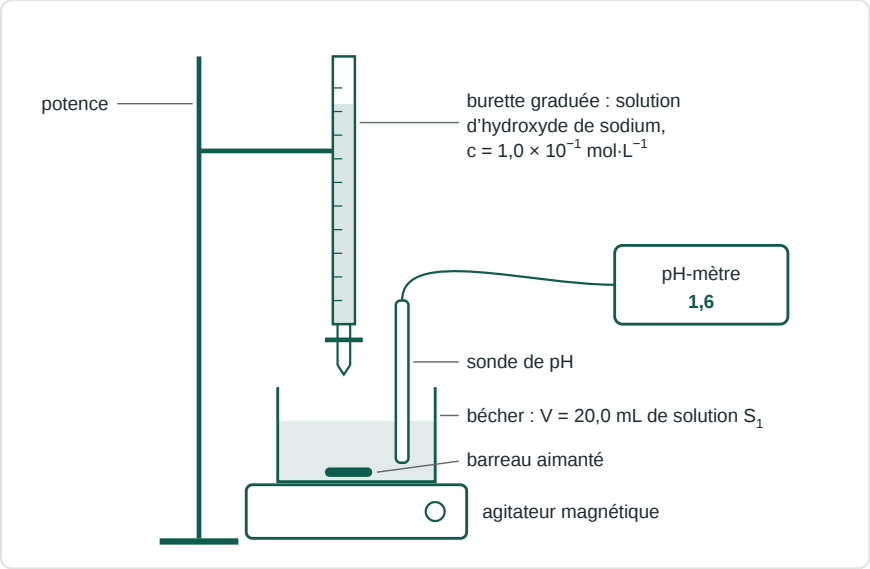
MÉTHODE
Facteur de dilution $F = \dfrac{C}{C_1} = \dfrac{V_1}{V_S}$: le volume à prélever est le volume final divisé par F.

Q3 Schématiser et légender le montage du titrage avec suivi pH-métrique de la solution S_1 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

La solution titrante (hydroxyde de sodium) est dans la burette graduée ; la solution titrée S_1 ($V = 20{,}0$ mL, prélevée à la pipette jaugée) est dans le bécher, sous agitation, avec la sonde du pH-mètre.

Schéma légendé ci-dessous.

PIÈGE
Inverser les deux solutions, ou oublier le pH-mètre et l'agitation. Chaque légende absente coûte une partie des points.



Q3 · Montage du titrage avec suivi pH-métrique

Q4 À l'aide d'un diagramme de prédominance, déterminer, en justifiant, la forme de l'acide oxalique présente en plus grande quantité dans S_1 avant l'ajout de solution d'hydroxyde de sodium.

Données utiles $pK_{A1} = 1{,}3$; $pK_{A2} = 4{,}3$; figure 1

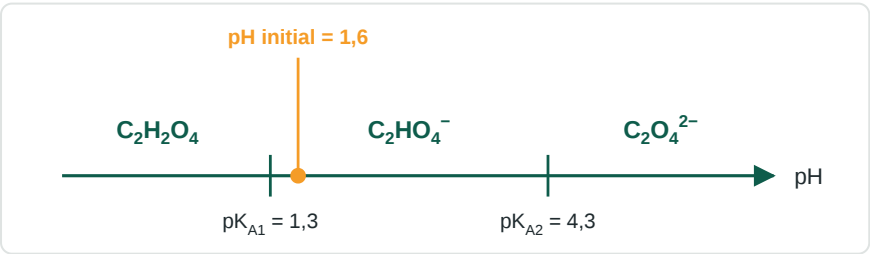
La forme acide d'un couple prédomine si $\text{pH} < pK_A$, la forme basique si $\text{pH} > pK_A$: d'où le diagramme ci-dessous.

Sur la figure 1, pour $V_{\text{titrant}} = 0$ mL, on lit $\text{pH} \approx 1{,}6$.

Or $pK_{A1} < 1{,}6 < pK_{A2}$.

Avant le titrage, la forme majoritaire dans S_1 est l'ion $C_2HO_4^-$.

COMPRENDRE
Le pH initial est proche de pK_{A1} : $C_2H_2O_4$ reste présent en quantité notable. Prédominer signifie être plus abondant que les autres formes, pas être seul.



Q4 · Diagramme de prédominance des formes de l'acide oxalique

Q5 Attribuer, en justifiant, chaque courbe n_1, n_2 et n_3 de la figure 2 à la forme acido-basique correspondante de l'acide oxalique.

- À $V_{\text{titrant}} = 0$ mL, n_2 est la plus grande quantité : c'est celle de la forme majoritaire trouvée en Q4, $C_2HO_4^-$. Elle augmente d'abord (formation à partir de $C_2H_2O_4$), puis diminue (transformation en $C_2O_4^{2-}$).
- n_1 ne fait que diminuer dès le début, jusqu'à s'annuler : c'est la forme la plus acide, $C_2H_2O_4$, consommée la première par les ions HO^-.
- n_3 est nulle au départ puis augmente jusqu'à rester constante : c'est la forme la plus basique, $C_2O_4^{2-}$, seule présente quand le pH est très supérieur à pK_{A2}.

n_1 : $C_2H_2O_4$; n_2 : $C_2HO_4^-$; n_3 : $C_2O_4^{2-}$.

COMPRENDRE
$C_2HO_4^-$ est une espèce amphotère : base du premier couple, acide du second. Sa quantité passe donc par un maximum, ce qui suffit à reconnaître n_2.

Q6 En utilisant les figures 1 et 2, expliquer comment on peut retrouver la valeur du pK_{A2}.

Pour le couple $C_2HO_4^-/C_2O_4^{2-}$:

$$pH = pK_{A2} + \log\left(\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2HO_4^-]}\right)$$

Les deux espèces sont dans le même volume : lorsque $n_2 = n_3$, les concentrations sont égales, le logarithme est nul et $pH = pK_{A2}$.

Sur la figure 2, les courbes n_2 et n_3 se coupent pour $V_{\text{titrant}} \approx 8{,}6$ mL.

À cette abscisse, la courbe de la figure 1 donne $pH \approx 4{,}3$.

$pK_{A2} \approx 4{,}3$: on retrouve la valeur donnée.

PIÈGE
Chercher le croisement de n_1 et n_2 : il correspondrait à pK_{A1}, et il n'apparaît pas car le pH initial est déjà supérieur à $1{,}3$.

MÉTHODE
Deux lectures enchaînées : l'abscisse du croisement des courbes sur la figure 2, puis le pH à cette abscisse sur la figure 1.

Q7 Exploiter le titrage pour déterminer la concentration en masse en acide oxalique dihydraté de la solution commerciale S. Commenter à l'aide des recommandations d'utilisation.

Données utiles $V = 20{,}0$ mL ; $c = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 126\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; S_1 : S diluée 10 fois ; figure 1 ; tableau des recommandations

Volume à l'équivalence. Par la méthode des tangentes parallèles appliquée au saut de pH de la figure 1 : $V_E \approx 10{,}7$ mL.

Concentration de S_1. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\,\text{HO}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\,\text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_{\text{initial}} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}}{2} \quad \text{soit} \quad C_1 \times V = \frac{c \times V_E}{2}$$

$$C_1 = \frac{c \times V_E}{2\,V} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}7}{2 \times 20{,}0} = 2{,}7 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution commerciale. S est 10 fois plus concentrée : $C = 10 \times C_1$. Une mole d'acide oxalique dihydraté apporte une mole d'acide oxalique, donc

$$C_m = 10 \times C_1 \times M = 10 \times 2{,}675 \times 10^{-2} \times 126 = 34\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

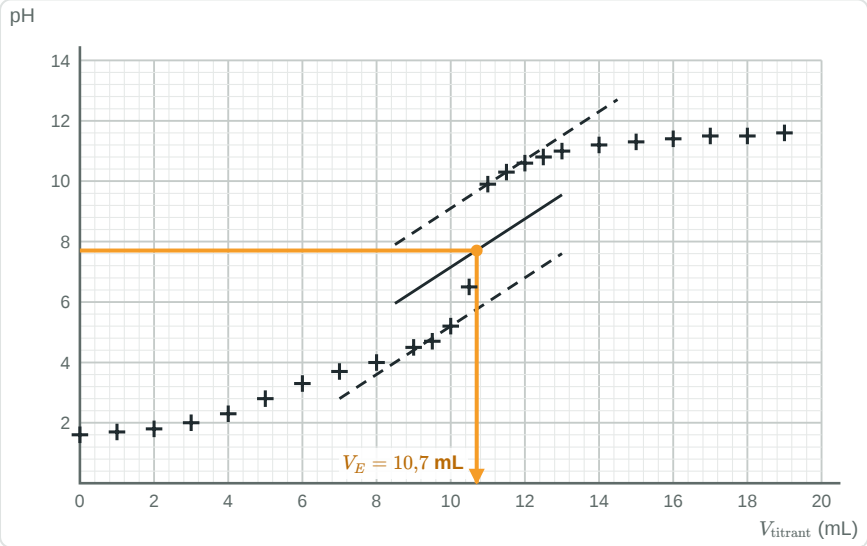
Commentaire. Cette valeur est très proche de 35 g pour 1 L : efficacité bonne et traitement correctement toléré par les abeilles. C'est le meilleur compromis du tableau.

$C_m \approx 34\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: la solution S est conforme aux recommandations.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant HO^- (on trouverait $67\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), ou oublier la dilution par 10 : le titrage porte sur S_1, pas sur S.

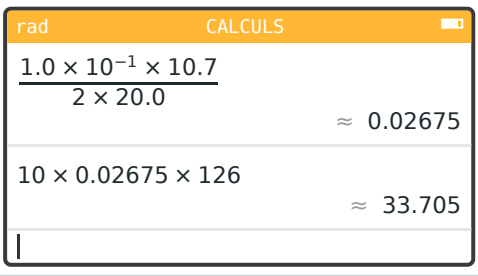
COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c. Le rapport $\frac{V_E}{V}$ est sans unité : inutile de convertir les millilitres. Une lecture de V_E à 0,2 mL près ne change pas la conclusion.

MÉTHODE
Titrage d'une solution diluée : 1) V_E sur la courbe ; 2) relation à l'équivalence avec les coefficients ; 3) concentration de la solution titrée ; 4) facteur de dilution ; 5) passage en masse avec M.



Q7 · Figure 1 du sujet : méthode des tangentes parallèles et lecture du volume à l'équivalence

À LA CALCULATRICE



Suivi cinétique d'une décoloration

Bac 2024 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Préciser la signification du pictogramme de sécurité associé à la phénolphtaléine. Justifier l'un des critères de choix des conditions expérimentales.

Données utiles pictogramme valable pour le solide ou une solution de concentration supérieure à $3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; solution utilisée : $1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le pictogramme signale un produit **dangereux pour la santé** à long terme : il peut être cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR).

La solution de phénolphtaléine du protocole a une concentration de $1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, inférieure au seuil de $3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution est choisie assez diluée pour ne plus relever de ce pictogramme : le risque pour l'expérimentateur est réduit.

COMPRENDRE
Le danger d'une espèce dépend de sa concentration. Travailler avec une solution très diluée, en petit volume (0,50 mL), est le premier moyen de limiter le risque chimique.

Q2 Estimer la valeur du pH de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium utilisée dans l'expérience. Commenter.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $c^\circ = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = C = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,[\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$.

Comme $[\text{HO}^-] = C$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \dfrac{K_e\,(c^\circ)^2}{C}$.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e\,c^\circ}{C}\right)$$

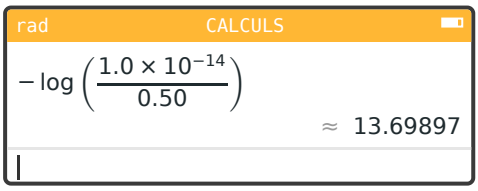
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-14} \times 1{,}0}{0{,}50}\right) = 13{,}7$$

$\text{pH} \approx 13{,}7$: supérieur à 12, le milieu est très basique, ce qui correspond bien aux conditions dans lesquelles P^{2-} se transforme lentement en POH^{3-}.

PIÈGE
Écrire $\text{pH} = -\log C$: on obtiendrait 0,30, un pH acide pour une solution de soude. Il faut passer par K_e pour obtenir $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

COMPRENDRE
« Estimer » : une décimale suffit. À cette concentration, le modèle des solutions diluées devient approximatif, d'où le verbe employé par l'énoncé.

À LA CALCULATRICE



Q3 Montrer que, juste après l'introduction de la solution de phénolphtaléine dans la solution d'hydroxyde de sodium (date $t = 0$), la concentration des ions P^{2-} est $[\text{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles solution de phénolphtaléine : $C_P = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_P = 0{,}50$ mL ; solution d'hydroxyde de sodium : $V = 30$ mL

C'est une dilution : la quantité d'ions P^{2-} apportée, $n = C_P\,V_P$, se retrouve dans le volume total $V + V_P$.

$$[\text{P}^{2-}]_0 = \frac{C_P\,V_P}{V + V_P} = \frac{1{,}6 \times 10^{-3} \times 0{,}50}{30 + 0{,}50} = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur attendue.

PIÈGE
Diviser par 30 mL au lieu de 30,5 mL : le volume du mélange est la somme des deux volumes. Les volumes peuvent rester en mL, car seul leur rapport intervient.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données ($1{,}6 \times 10^{-3}$; 0,50 ; 30).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.6 \times 10^{-3} \times 0.50}{30 + 0.50} \approx 2.622951 \times 10^{-5}$$

Q4 Expliquer en quoi les résultats expérimentaux de la figure 1 sont compatibles avec l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1.

Une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à P^{2-} si la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration : $v_{\text{disp}} = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$.

Sur la figure 1, les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite qui passe par l'origine.

La vitesse de disparition est proportionnelle à $[\mathrm{P}^{2-}]$: les mesures sont compatibles avec un ordre 1.

PIÈGE
Se contenter de « les points sont alignés ». Il faut une droite **passant par l'origine** pour conclure à la proportionnalité ; on le vérifie en prolongeant la droite jusqu'à l'axe.

Q5 Déterminer le coefficient k à l'aide du graphique de la figure 1.

Données utiles équation différentielle : $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t} = -k\,[\mathrm{P}^{2-}]$

La vitesse volumique de disparition est $v_{\text{disp}} = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t}$. Avec l'équation différentielle : $v_{\text{disp}} = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$.

k est donc le coefficient directeur de la droite moyenne de la figure 1. Cette droite passe par l'origine et par le point M $(1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ ;\ 1{,}08 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$:

$$k = \frac{v_{\text{disp}}}{[\mathrm{P}^{2-}]} = \frac{1{,}08 \times 10^{-7}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

$k = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$

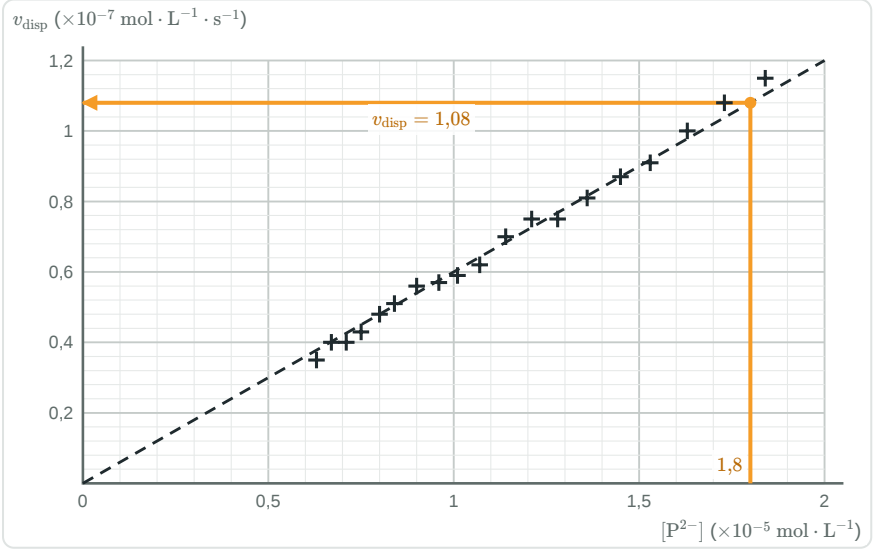
PIÈGE
Oublier l'unité de k : le quotient d'une vitesse en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par une concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est en s^{-1}.

MÉTHODE
Tracer la droite moyenne à la règle, puis choisir un point **sur la droite**, loin de l'origine, et non un point de mesure. Selon le tracé, une valeur de k entre $5{,}8$ et $6{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ est acceptable.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.08 \times 10^{-7}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 0.006$$



Q5 · Figure 1 du sujet : droite moyenne passant par l'origine et point M choisi sur la droite

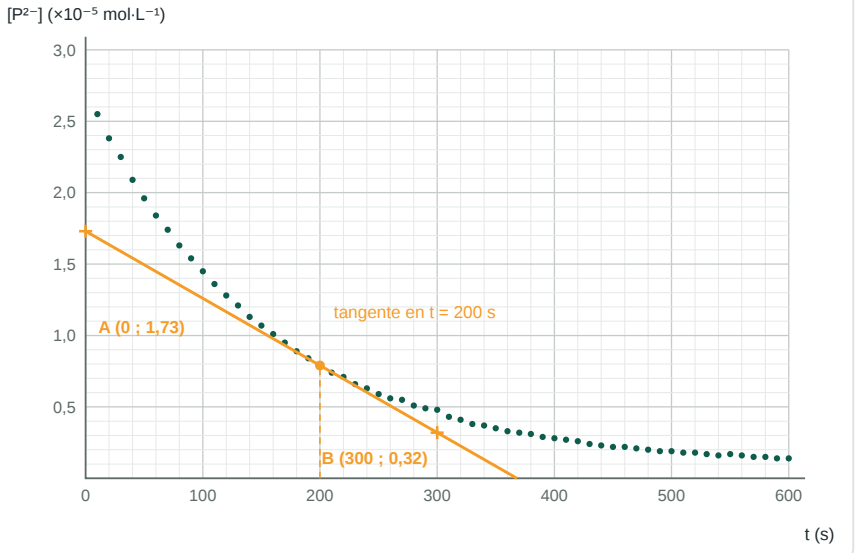
Q6 Déterminer, à l'aide de la figure 2 de l'annexe, la valeur de la vitesse volumique de disparition v_d de la forme P^{2-} à la date $t = 200$ s, en faisant apparaître la construction sur le graphique.

$v_d(t) = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t}$: c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date considérée.

On trace la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = 200$ s. Elle passe par A $(0\ ;\ 1{,}73 \times 10^{-5})$ et B $(300\ ;\ 0{,}32 \times 10^{-5})$:

$$v_d = -\frac{(0{,}32 - 1{,}73) \times 10^{-5}}{300 - 0} = 4{,}7 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$v_d(200\ \mathrm{s}) \approx 4{,}7 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$$



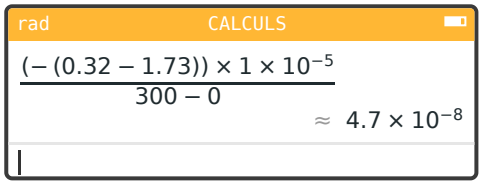
Q6 · Figure 2 de l'annexe : tangente tracée à la date $t = 200$ s

PIÈGE
Calculer $[\mathrm{P}^{2-}](200)/200$: c'est la pente de la corde issue de l'origine, pas celle de la tangente. Oublier le facteur 10^{-5} de l'axe vertical coûte aussi le résultat.

COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente est imprécis : toute valeur proche de $5 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$ convient. Contrôle : $k\,[\mathrm{P}^{2-}](200) = 6{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}79 \times 10^{-5} \approx 4{,}7 \times 10^{-8}$, même unité.

MÉTHODE
Prendre sur la tangente deux points très éloignés l'un de l'autre, de préférence sur des graduations, pour limiter l'incertitude de lecture.

À LA CALCULATRICE



Q7 Indiquer, en justifiant la réponse, l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

Sur la figure 2, la tangente à la courbe est de moins en moins inclinée lorsque t augmente : la valeur absolue de son coefficient directeur diminue et tend vers zéro.

La vitesse volumique de disparition de P^{2-} diminue au cours du temps.

Interprétation : la concentration du réactif P^{2-}, facteur cinétique, diminue ; pour un ordre 1, $v_d = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$ décroît avec elle.

PIÈGE
Répondre « la courbe descend donc la vitesse diminue ». La courbe donne la concentration ; la vitesse se lit sur la pente de la tangente, pas sur l'ordonnée.

Q8 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et estimer sa valeur pour cette transformation chimique, considérée totale.

Données utiles $[\mathrm{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q3) ; figure 2

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

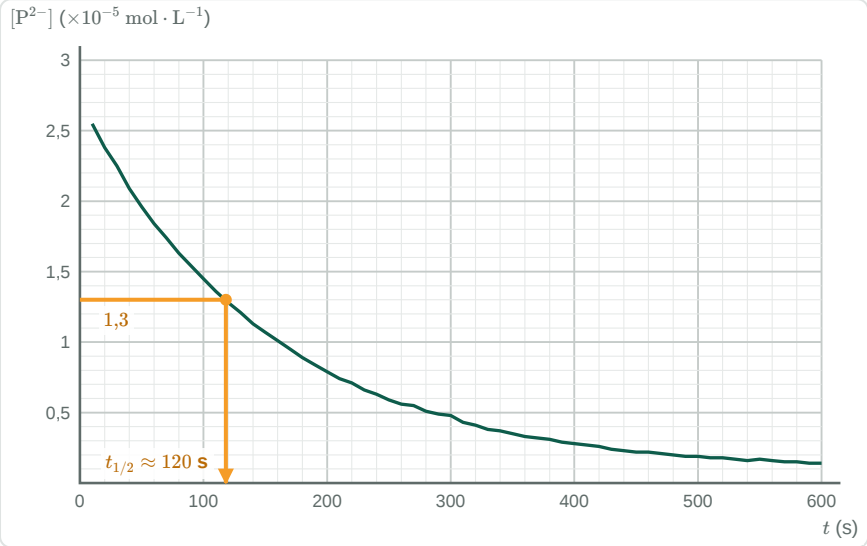
La transformation est totale et P^{2-} est le réactif limitant : à $t_{1/2}$, la moitié des ions P^{2-} a été consommée.

$$[\mathrm{P}^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2} = \frac{2{,}6 \times 10^{-5}}{2} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Sur la figure 2, cette concentration est atteinte à la date :

$$\boxed{t_{1/2} \approx 120\ \mathrm{s}}$$

PIÈGE
Définir $t_{1/2}$ comme « la moitié de la durée de la réaction », ou prendre la moitié de la première valeur lue sur la courbe (à 10 s) au lieu de $[\mathrm{P}^{2-}]_0$.



Q8 · Figure 2 : lecture de $t_{1/2}$ pour $[\mathrm{P}^{2-}] = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Q9 Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$.

Données utiles $[\mathrm{P}^{2-}](t) = [\mathrm{P}^{2-}]_0\, e^{-k\,t}$

À la date $t_{1/2}$: $[\mathrm{P}^{2-}](t_{1/2}) = \dfrac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2}$, soit $[\mathrm{P}^{2-}]_0\, e^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2}$.

On simplifie par $[\mathrm{P}^{2-}]_0$: $e^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{1}{2}$.

On prend le logarithme népérien : $-k\,t_{1/2} = \ln\left(\dfrac{1}{2}\right) = -\ln 2$.

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

COMPRENDRE
Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale : la concentration est divisée par deux à chaque durée $t_{1/2}$, quel que soit l'instant de départ.

Q10 Comparer la valeur de $t_{1/2}$ obtenue avec cette relation à la valeur trouvée à la question Q8. Commenter.

Données utiles $k = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ (Q5) ; $t_{1/2} \approx 120$ s (Q8)

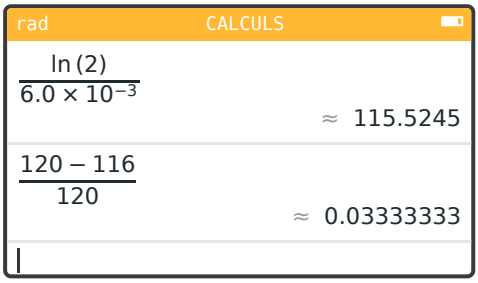
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}2 \times 10^{2}\ \text{s}$$

Le calcul donne environ 116 s, la lecture graphique 120 s : l'écart relatif est $\dfrac{120 - 116}{120} \approx 3\ \%$.

$t_{1/2} = 1{,}2 \times 10^{2}$ s : les deux valeurs concordent, aux incertitudes de lecture et de tracé près. Le modèle d'ordre 1 décrit bien cette transformation.

COMPRENDRE
Les deux valeurs viennent de deux exploitations différentes des mesures : la pente de la figure 1 pour k, une lecture sur la figure 2 pour $t_{1/2}$. Leur accord valide la loi exponentielle.

À LA CALCULATRICE



Q11 Commenter la valeur de $t_{1/2}$ obtenue au regard de l'utilisation de la phénolphtaléine comme indicateur coloré de certains titrages de solutions acides.

Données utiles $t_{1/2} \approx 120$ s (Q8 et Q10)

Lors du titrage d'un acide par une solution basique, l'équivalence est repérée par l'apparition de la teinte rose de P^{2-}. Si le milieu devient très basique, cette teinte disparaît peu à peu par formation de POH^{3-}, incolore.

Même avec $[\text{HO}^-] = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut environ deux minutes pour que la moitié des ions P^{2-} disparaisse : c'est très long devant les quelques secondes nécessaires pour observer le changement de couleur.

La décoloration est assez lente pour ne pas gêner le repérage de l'équivalence, à condition de noter le volume dès l'apparition de la teinte rose persistante.

COMPRENDRE
Juste après l'équivalence, le pH du mélange reste en général inférieur à 12 : la décoloration y est encore plus lente que dans l'expérience étudiée.