Corrigé complet — Bac 2023 Asie Jour 1

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

Ex 1	**Autour de Saturne** Diamètre apparent et pouvoir séparateur · Lunette astronomique afocale · Grossissement · Diffraction · Deuxième loi de Newton et mouvement circulaire · Troisième loi de Kepler	11 pts	1 h 45	17 questions	p. 2
Ex 2	**Contrôle de l'ordre d'une réaction** Catalyse · Facteurs cinétiques · Titrage colorimétrique · Loi de vitesse d'ordre 1 · Temps de demi-réaction	4,5 pts	48 min	10 questions	p. 9
Ex 3	**Teneur en ions salicylate dans une crème** Dissolution et dilution · Solution tampon · Tableau d'avancement et constante d'équilibre · Taux d'avancement · Dosage par étalonnage spectrophotométrique · Pourcentage massique et incertitude-type	4,5 pts	48 min	9 questions	p. 13

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.

Autour de Saturne

Bac 2023 Asie Jour 1 · Exercice 1 **11 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Montrer que l'angle θ sous lequel se présente Titan depuis la Terre vaut approximativement $3{,}6 \times 10^{-6}$ rad.

Données utiles $d = 5{,}2 \times 10^{3}$ km ; $D = 1{,}43 \times 10^{9}$ km ; $\tan\theta \approx \theta$

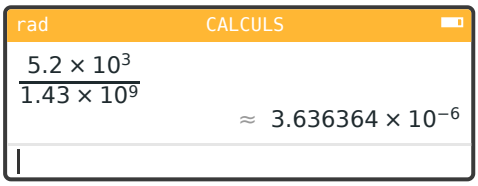
Titan, de diamètre d, est vu à la distance D : $\tan\theta = \dfrac{d}{D}$, et comme l'angle est petit, $\theta \approx \dfrac{d}{D}$.

$$\theta = \frac{5{,}2 \times 10^{3}}{1{,}43 \times 10^{9}} = 3{,}6 \times 10^{-6}\ \text{rad}$$

$\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad : c'est bien la valeur attendue.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme d, la donnée la moins précise. Les deux longueurs sont en km : le rapport est sans unité, inutile de convertir en mètres.

À LA CALCULATRICE



2 Justifier que Titan n'est pas observable à l'œil nu.

Données utiles $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ rad ; $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad (Q1)

L'œil ne sépare deux points que si l'angle sous lequel il les voit est au moins égal à ε.

Ici $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}\ \text{rad} < \varepsilon = 3 \times 10^{-4}\ \text{rad}$.

$\theta < \varepsilon$: Titan n'est pas observable à l'œil nu.

PIÈGE
Une phrase sans comparaison chiffrée ne rapporte rien : il faut écrire les deux valeurs et l'inégalité.

3 En déduire la valeur G_{min} du grossissement minimal que doit avoir un instrument d'optique pour observer Titan depuis la Terre.

Données utiles $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ rad ; $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad (Q1)

Le grossissement est $G = \dfrac{\theta'}{\theta}$, où θ' est l'angle sous lequel l'objet est vu à travers l'instrument.

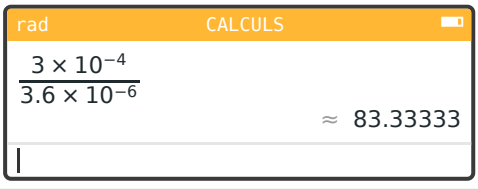
Titan est observable si $\theta' \geqslant \varepsilon$, soit $G\,\theta \geqslant \varepsilon$. Le grossissement minimal correspond à $\theta' = \varepsilon$:

$$G_{min} = \frac{\varepsilon}{\theta} = \frac{3 \times 10^{-4}}{3{,}6 \times 10^{-6}} = 83$$

$G_{min} \approx 83$, soit environ 8×10^{1} avec un seul chiffre significatif.

COMPRENDRE
ε n'est donné qu'avec un chiffre significatif : le résultat est un ordre de grandeur. Un grossissement est un rapport de deux angles, il n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE



4 Identifier l'objectif et l'oculaire sur le schéma de l'annexe et positionner les foyers F_2 et F_2' de la lentille L_2 pour obtenir une lunette afocale.

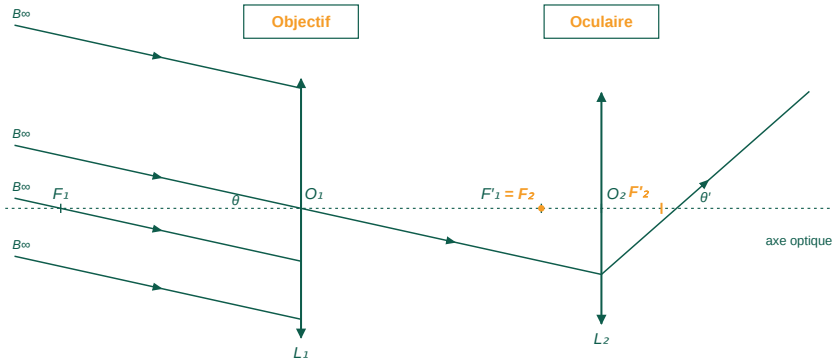
L'objectif est la lentille qui reçoit la lumière de l'objet : c'est L_1.
L'oculaire est la lentille placée devant l'œil : c'est L_2.

Lunette afocale : l'image intermédiaire, formée dans le plan focal image de L_1, doit être renvoyée à l'infini par L_2 ; elle doit donc se trouver dans le plan focal objet de L_2. Ainsi F_2 est confondu avec F_1'.

F_2' est le symétrique de F_2 par rapport à O_2 : $O_2F_2' = F_2O_2$.

L_1 : objectif ; L_2 : oculaire ; F_2 confondu avec F_1' ; F_2' symétrique de F_2 par rapport à O_2.

PIÈGE
Placer F_2' sans reporter la distance F_2O_2 au compas ou à la règle : la suite de la construction (question 5) en dépend.



4 · Annexe, question 4 : en orange, ce que l'on ajoute (noms des lentilles, foyers de L_2)

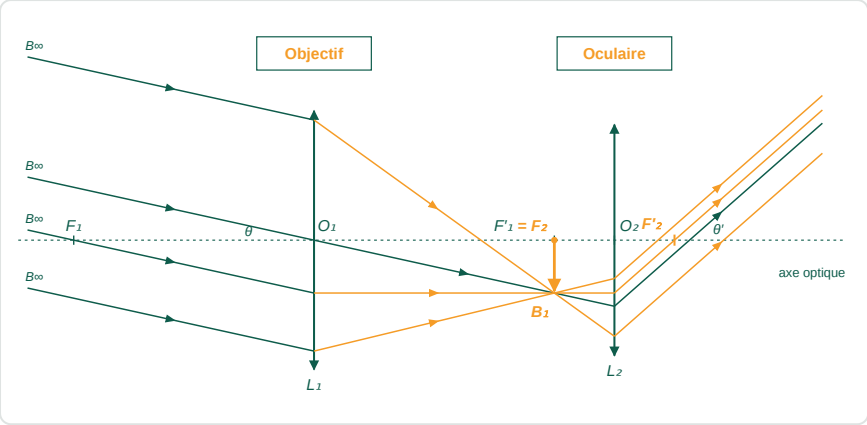
5 Construire sur l'annexe la marche complète des rayons issus du point objet B_∞ situé à l'infini, en faisant apparaître l'image intermédiaire B_1 donnée par L_1.

- Le rayon qui passe par O_1 n'est pas dévié. B_∞ étant à l'infini, son image B_1 est dans le plan focal image de L_1 : B_1 est à l'intersection de ce rayon et de la perpendiculaire à l'axe passant par F_1'.
- Le rayon qui passe par F_1 ressort de L_1 parallèle à l'axe : il passe aussi par B_1, ce qui contrôle le tracé.
- Tous les rayons issus de B_∞ convergent en B_1 après L_1, puis se prolongent jusqu'à L_2.
- B_1 est dans le plan focal objet de L_2 : les rayons ressortent de L_2 parallèles entre eux, donc parallèles au rayon émergent déjà tracé. Le rayon arrivé parallèle à l'axe ressort en passant par F_2'.

B_1 est dans le plan focal commun, sous F_1' ; les rayons émergents sont tous parallèles : l'image définitive est à l'infini.

PIÈGE
Arrêter les rayons en B_1, ou les faire ressortir de L_2 parallèles à l'axe optique. Ils sont parallèles entre eux, inclinés de l'angle θ'.

MÉTHODE
Lunette afocale : 1) rayon par O_1 non dévié, il donne B_1 dans le plan focal image ; 2) tous les rayons incidents passent par B_1 ; 3) en sortie, des parallèles à la droite (B_1O_2).



5 · Annexe complétée (questions 4 et 5) : en orange, les tracés de l'élève

6 À partir de la définition du grossissement G, établir que pour une lunette afocale $G = \dfrac{f'_{ob}}{f'_{oc}}$.

Par définition, $G = \dfrac{\theta'}{\theta}$. On note A_1 le pied de l'image intermédiaire : A_1 est en $F'_1 = F_2$.

Dans le triangle $O_1A_1B_1$, rectangle en A_1 : $\tan\theta = \dfrac{A_1B_1}{O_1F'_1} = \dfrac{A_1B_1}{f'_{ob}}$.

Dans le triangle $O_2A_1B_1$, rectangle en A_1 : $\tan\theta' = \dfrac{A_1B_1}{F_2O_2} = \dfrac{A_1B_1}{f'_{oc}}$.

Les angles sont petits : $\theta \approx \dfrac{A_1B_1}{f'_{ob}}$ et $\theta' \approx \dfrac{A_1B_1}{f'_{oc}}$, d'où

$$G = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{A_1B_1}{f'_{oc}} \times \frac{f'_{ob}}{A_1B_1}$$

$$\boxed{G = \frac{f'_{ob}}{f'_{oc}}}$$

PIÈGE
Partir directement du rapport des distances focales. La question impose de partir de $G = \theta'/\theta$ et d'exprimer chaque angle dans un triangle rectangle nommé.

7 Parmi les oculaires disponibles, indiquer en justifiant celui qui permet d'obtenir le grossissement maximal.

Données utiles $f'_{ob} = 3{,}10$ m ; f'_{oc} : 12 mm, 25 mm ou 40 mm

$G = \dfrac{f'_{ob}}{f'_{oc}}$ avec f'_{ob} fixée : G est d'autant plus grand que f'_{oc} est petite.

Le grossissement est maximal avec l'oculaire de distance focale $f'_{oc} = 12$ mm.

8 Indiquer s'il est possible d'observer chacune des deux lunes, Titan et Janus, à l'aide de cette lunette.

Données utiles $f'_{ob} = 3{,}10$ m ; $f'_{oc} = 12$ mm (Q7) ; $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad (Q1) ; $\theta_J = 1{,}3 \times 10^{-7}$ rad ; $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ rad

On se place dans le cas le plus favorable, celui du grossissement maximal :

$$G_{max} = \frac{f'_{ob}}{f'_{oc}} = \frac{3{,}10}{12 \times 10^{-3}} = 258$$

Angle sous lequel chaque lune est vue dans la lunette, $\theta' = G_{max} \times \theta$:

Titan : $\theta'_T = 258 \times 3{,}6 \times 10^{-6} = 9{,}3 \times 10^{-4}$ rad $> \varepsilon$.

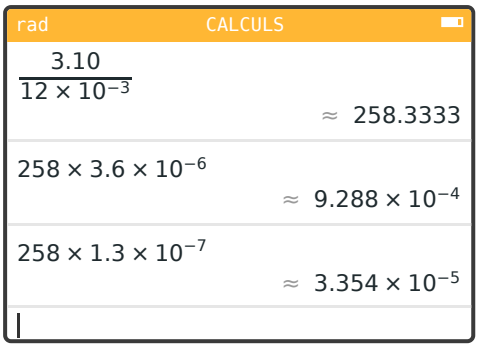
Janus : $\theta'_J = 258 \times 1{,}3 \times 10^{-7} = 3{,}4 \times 10^{-5}$ rad $< \varepsilon$.

Titan est observable avec cette lunette ($\theta'_T > \varepsilon$), Janus ne l'est pas ($\theta'_J < \varepsilon$).

PIÈGE
Diviser 3,10 par 12 sans convertir : les deux distances focales doivent être dans la même unité (m ou mm).

COMPRENDRE
Autre rédaction possible : comparer $G_{max} = 258$ au grossissement minimal de chaque lune, ε/θ. Il vaut 83 pour Titan et environ $2{,}3 \times 10^3$ pour Janus.

À LA CALCULATRICE



9 Donner une estimation de la longueur L de la lunette de l'observatoire de Marseille en s'appuyant sur le schéma de l'annexe et sur les valeurs des distances focales.

Données utiles $f'_{ob} = 3{,}10$ m ; f'_{oc} : 12 mm, 25 mm ou 40 mm

Sur le schéma, la longueur de la lunette est la distance entre les deux lentilles. Comme F'_1 et F_2 sont confondus :

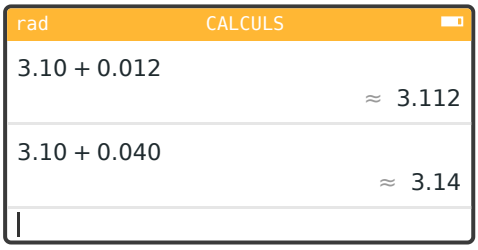
$$L \approx O_1O_2 = O_1F'_1 + F_2O_2 = f'_{ob} + f'_{oc}$$

Selon l'oculaire : de $3{,}10 + 0{,}012 = 3{,}11$ m à $3{,}10 + 0{,}040 = 3{,}14$ m.

$L \approx 3{,}1$ m : la longueur de la lunette est pratiquement la distance focale de l'objectif.

COMPRENDRE
« Estimation » : un ordre de grandeur justifié suffit. La distance focale de l'oculaire, cent à deux cents fois plus petite que celle de l'objectif, change très peu le résultat.

À LA CALCULATRICE



10 Nommer le phénomène physique qui limite le pouvoir de résolution de la lunette.

La lumière est une onde : en traversant l'ouverture circulaire de l'objectif, de diamètre d_{ob}, elle s'étale et l'image d'un point devient une tache.

Il s'agit de la **diffraction** de la lumière par la monture de l'objectif.

11 Pour la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm et pour un grossissement $G = 260$, vérifier que la lunette permet d'observer Titan correctement.

Données utiles $d_{ob} = 260$ mm ; $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad (Q1) ; $\alpha = \dfrac{1{,}22 \times \lambda}{d_{ob}}$; $\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$ rad

Pouvoir de résolution de la lunette :

$$\alpha = \frac{1{,}22 \times \lambda}{d_{ob}} = \frac{1{,}22 \times 550 \times 10^{-9}}{0{,}260} = 2{,}58 \times 10^{-6} \text{ rad}$$

Écart angulaire entre les pôles A et B vus dans la lunette :

$$\theta' = G \times \theta = 260 \times 3{,}6 \times 10^{-6} = 9{,}4 \times 10^{-4} \text{ rad}$$

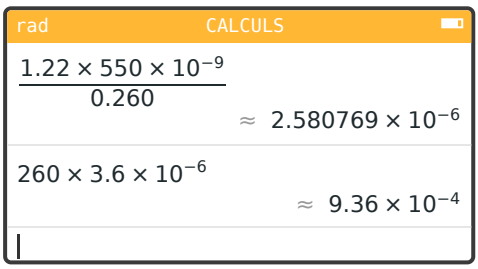
$\theta' > \alpha$: les deux pôles sont discernés. De plus $\theta' > \varepsilon$: l'œil placé derrière l'oculaire les sépare.

$\theta' = 9{,}4 \times 10^{-4}$ rad $> \alpha = 2{,}58 \times 10^{-6}$ rad : la lunette permet d'observer Titan correctement.

PIÈGE
Laisser λ en nm et d_{ob} en mm. Il faut $\lambda = 550 \times 10^{-9}$ m et $d_{ob} = 0{,}260$ m pour obtenir α en radian.

COMPRENDRE
Le critère reste vérifié avant grossissement : $\theta = 3{,}6 \times 10^{-6}$ rad $> \alpha$. La marge est alors faible, les taches de diffraction des deux pôles sont tout juste séparées par l'objectif.

À LA CALCULATRICE



12 Expliquer pourquoi il est préférable d'utiliser des lunettes avec un objectif ayant un grand diamètre d'ouverture.

$\alpha = \dfrac{1{,}22 \times \lambda}{d_{ob}}$: pour une longueur d'onde donnée, α est inversement proportionnel à d_{ob}.

Plus le diamètre de l'objectif est grand, plus α est petit : la diffraction est moins marquée et la lunette distingue des points plus rapprochés.

Un grand diamètre d'ouverture diminue α : la lunette sépare des détails plus fins.

COMPRENDRE
Un grand objectif collecte aussi davantage de lumière, ce qui rend visibles des astres peu lumineux. Ici, c'est l'argument de la diffraction qui est attendu.

13 Retrouver la relation 1, $v = \sqrt{\dfrac{G \times M_S}{r}}$, en utilisant la deuxième loi de Newton et la loi d'interaction gravitationnelle.

Système : le satellite, de masse m constante. Référentiel : centré sur Saturne (saturnocentrique), supposé galiléen. Seule force : l'attraction gravitationnelle de Saturne, dirigée vers son centre :

$$\vec{F} = \frac{G\,m\,M_S}{r^2}\,\vec{u}_n$$

Deuxième loi de Newton : $\vec{F} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \dfrac{G\,M_S}{r^2}\,\vec{u}_n$.

Dans le repère de Frenet, pour un mouvement circulaire de rayon r : $\vec{a} = \dfrac{v^2}{r}\,\vec{u}_n + \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\,\vec{u}_t$.

Selon $\vec{u}_t$: $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$, la vitesse est constante.

Selon $\vec{u}_n$: $\dfrac{v^2}{r} = \dfrac{G\,M_S}{r^2}$, soit $v^2 = \dfrac{G\,M_S}{r}$.

$v = \sqrt{\dfrac{G \times M_S}{r}}$: on retrouve la relation 1.

PIÈGE
Oublier le référentiel ou écrire la force sans vecteur unitaire. La masse m du satellite se simplifie : la vitesse n'en dépend pas.

MÉTHODE
Toujours dans cet ordre : système, référentiel galiléen, bilan des forces, deuxième loi de Newton, accélération dans le repère de Frenet, identification selon $\vec{u}_n$.

14 Montrer que l'expression de la vitesse du satellite permet de retrouver la troisième loi de Kepler $T^2 = k\,r^3$ avec $k = \dfrac{4\pi^2}{G \times M_S}$.

Le mouvement est circulaire et uniforme : pendant une période T, le satellite parcourt le périmètre $2\pi r$ de son orbite à la vitesse v.

$$v = \frac{2\pi r}{T} \quad \text{donc} \quad T = \frac{2\pi r}{v} \quad \text{et} \quad T^2 = \frac{4\pi^2 r^2}{v^2}$$

Avec $v^2 = \dfrac{G\,M_S}{r}$ (relation 1) :

$$T^2 = 4\pi^2 r^2 \times \frac{r}{G\,M_S} = \frac{4\pi^2}{G\,M_S}\,r^3$$

$T^2 = k\,r^3$ avec $k = \dfrac{4\pi^2}{G \times M_S}$: c'est la troisième loi de Kepler.

COMPRENDRE
k ne dépend que de l'astre attracteur : il a la même valeur pour Janus, Titan et chaque morceau des anneaux. C'est ce qui servira aux questions 15 et 17.

15 Déterminer la masse de Saturne sachant que la période de révolution de Janus est de 17 h.

Données utiles $R_J = 1{,}51 \times 10^5$ km ; $T_J = 17$ h ; $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ m$^3 \cdot$ kg$^{-1} \cdot$ s^{-2}

Troisième loi de Kepler appliquée à Janus : $\dfrac{T_J^2}{} = \dfrac{4\pi^2}{G\,M_S}\,R_J^3$, donc

$$M_S = \frac{4\pi^2 R_J^3}{G\,T_J^2}$$

Conversions : $R_J = 1{,}51 \times 10^8$ m ; $T_J = 17 \times 3600 = 6{,}12 \times 10^4$ s.

$$M_S = \frac{4\pi^2 \times (1{,}51 \times 10^8)^3}{6{,}67 \times 10^{-11} \times (6{,}12 \times 10^4)^2} = 5{,}4 \times 10^{26}\ \text{kg}$$

Remarque : le sujet écrit l'unité de G avec « km^{-1} » ; il faut lire kg^{-1}.

$M_S = 5{,}4 \times 10^{26}$ kg

PIÈGE
Laisser R_J en km ou T_J en heures : l'erreur est d'un facteur 10^9 pour le rayon (il est au cube). Mettre des parenthèses autour du dénominateur à la calculatrice.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la période (17 h). L'unité de G est m$^3 \cdot$ kg$^{-1} \cdot$ s^{-2} : la coquille du sujet ne change pas la valeur numérique à utiliser.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

17×3600

$61\,200$

$$\frac{4 \times \pi^2 \times (1.51 \times 10^8)^3}{6.67 \times 10^{-11} \times (6.12 \times 10^4)^2}$$

$\approx 5.440789 \times 10^{26}$

16 Justifier qualitativement que tous les corps du premier anneau ne tournent pas à la même vitesse autour de Saturne.

Données utiles $r_{int} = 6{,}69 \times 10^4$ km ; $r_{ext} = 7{,}45 \times 10^4$ km

D'après la relation 1, $v = \sqrt{\dfrac{G\,M_S}{r}}$: la vitesse d'un corps en orbite ne dépend que du rayon r de son orbite, et elle diminue quand r augmente.

Les corps du premier anneau sont répartis entre r_{int} et r_{ext} : ils n'ont pas tous le même rayon d'orbite.

Les vitesses diffèrent : les corps du bord intérieur sont plus rapides que ceux du bord extérieur.

COMPRENDRE
Un anneau ne tourne donc pas comme un disque rigide, où la vitesse augmenterait avec la distance au centre. Chaque morceau est un satellite indépendant.

17 Déterminer le nombre de tours effectués par la bordure interne du premier anneau, à la distance r_{int}, pendant que la bordure externe du dernier anneau, à la distance R_{ext}, réalise un tour complet.

Données utiles $r_{int} = 6{,}69 \times 10^4$ km ; $R_{ext} = 1{,}36 \times 10^5$ km

La troisième loi de Kepler s'applique aux deux bordures avec la même constante k : $T_{int}^2 = k\,r_{int}^3$ et $T_{ext}^2 = k\,R_{ext}^3$.

$$\frac{T_{ext}^2}{T_{int}^2} = \frac{R_{ext}^3}{r_{int}^3} \quad \text{donc} \quad \frac{T_{ext}}{T_{int}} = \left(\frac{R_{ext}}{r_{int}}\right)^{3/2}$$

Pendant la durée T_{ext} (un tour de la bordure externe), la bordure interne effectue $N = \dfrac{T_{ext}}{T_{int}}$ tours :

$$N = \left(\frac{1{,}36 \times 10^5}{6{,}69 \times 10^4}\right)^{3/2} = 2{,}90$$

$N = 2{,}90$: la bordure interne effectue près de 3 tours pendant que la bordure externe en fait un.

PIÈGE
Élever le rapport des rayons à la puissance $2/3$ au lieu de $3/2$. Contrôle : l'orbite la plus grande a la période la plus longue, donc $N > 1$.

MÉTHODE
Deux satellites d'un même astre : faire le rapport des deux lois de Kepler. La constante k disparaît, ni G ni M_S ne sont nécessaires, et les rayons peuvent rester en km.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\left(\frac{1.36 \times 10^5}{6.69 \times 10^4}\right)^{1.5}$$

≈ 2.898473

Contrôle de l'ordre d'une réaction

Bac 2023 Asie Jour 1 · Exercice 2 **4,5 points** **Durée conseillée 48 min**

1 En analysant les étapes ① et ②, justifier que l'ion fer Fe^{3+} joue un rôle de catalyseur.

L'ion Fe^{3+} est consommé lors de l'étape ① (2 ions), puis régénéré en même quantité lors de l'étape ② : il n'apparaît pas dans l'équation 1, somme des deux étapes.

De plus, sa présence accélère la dismutation, lente sans lui.

Fe^{3+} accélère la réaction sans être consommé au bilan : c'est un **catalyseur**.

MÉTHODE
Deux arguments sont attendus : la réaction est plus rapide, et l'espèce est restituée en fin de transformation (absente de l'équation bilan).

2 Identifier les deux facteurs cinétiques mis en œuvre pour stopper la réaction de dismutation le temps du dosage.

Le prélèvement est versé dans 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL d'acide, l'erlenmeyer étant placé dans un bain d'eau et de glace.

- La **température** : le milieu est brutalement refroidi, ce qui ralentit fortement la réaction.
- La **concentration** : la dilution abaisse les concentrations du réactif et du catalyseur, ce qui ralentit aussi la réaction.

Facteurs cinétiques : la température (refroidissement) et la concentration (dilution).

COMPRENDRE
Cette opération s'appelle une trempe. La dilution ne modifie pas la quantité de H_2O_2 prélevée : le titrage donne bien la concentration du milieu réactionnel à la date t.

3 Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence.

Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés sont entièrement consommés : le mélange reste incolore. Dès l'équivalence dépassée, ils ne réagissent plus et colorent le mélange.

À l'équivalence, le mélange passe de l'**incolore au rose pâle persistant**.

PIÈGE
Inverser le sens du changement. L'espèce colorée est dans la burette : la couleur apparaît à l'équivalence, elle ne disparaît pas.

4 À partir de l'équation 2 et de la définition de l'équivalence, établir la relation $[H_2O_2] = \dfrac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation 2 :

$$\frac{n(H_2O_2)}{5} = \frac{n_E(MnO_4^-)}{2}$$

Or $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \times V_R$ et $n_E(MnO_4^-) = C_P \times V_E$, donc

$$\frac{[H_2O_2] \times V_R}{5} = \frac{C_P \times V_E}{2}$$

$$[H_2O_2] = \frac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$$

PIÈGE
Inverser les coefficients. Chaque quantité de matière se divise par son propre nombre stœchiométrique : 5 pour H_2O_2, 2 pour MnO_4^-.

5 Calculer la valeur de $[H_2O_2]$ manquante à la date $t = 12$ min dans le tableau.

Données utiles $C_P = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_R = 10{,}0$ mL ; à $t = 12$ min, $V_E = 11{,}4$ mL

D'après la question 4 : $[H_2O_2] = \dfrac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$

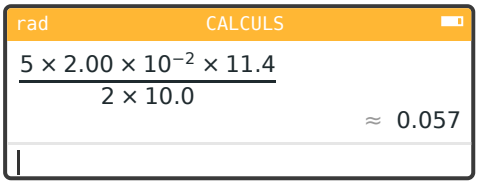
$$[H_2O_2] = \frac{5 \times 2{,}00 \times 10^{-2} \times 11{,}4}{2 \times 10{,}0} = 5{,}70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_2O_2] = 57{,}0$ mmol · L^{-1} à $t = 12$ min

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_P, V_E et V_R et comme les autres valeurs du tableau. Les deux volumes peuvent rester en mL : leur rapport n'a pas d'unité.

MÉTHODE
Contrôle rapide : la valeur doit se placer entre 64,5 (à 8 min) et 43,0 (à 20 min), et elle se trouve bien sur la courbe de la figure 1.

À LA CALCULATRICE



6 À partir de la définition de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée, et en supposant une loi cinétique d'ordre 1, retrouver la relation $\dfrac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \times [H_2O_2]$.

Par définition, la vitesse volumique de disparition de H_2O_2 est

$$v_{disp}(t) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Pour une loi d'ordre 1, cette vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif : $v_{disp}(t) = k \times [H_2O_2]$.

En égalant les deux expressions : $-\dfrac{d[H_2O_2]}{dt} = k \times [H_2O_2]$, soit

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \times [H_2O_2]$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ » dans la définition. La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative, alors qu'une vitesse est positive.

7 Donner la signification physique de B dans la relation $[H_2O_2](t) = B \times e^{-k \times t}$.

À la date $t = 0$: $[H_2O_2](0) = B \times e^0 = B$.

B est la **concentration initiale** en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel : $B = [H_2O_2]_0$.

COMPRENDRE
B s'exprime en mol · L^{-1}. C'est la concentration du mélange à l'instant du déclenchement du chronomètre, après l'ajout des 5 mL de solution de chlorure de fer (III).

8 En s'appuyant sur la relation 2 et la figure 2, montrer que l'hypothèse d'une loi cinétique d'ordre 1 est valide. En déduire la valeur de la constante k.

Données utiles relation 2 : $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right) = \ln\left(\frac{B}{c^\circ}\right) - k \times t$; figure 2

Si la loi est d'ordre 1, la relation 2 montre que $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right)$ est une fonction affine du temps, de coefficient directeur $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{B}{c^\circ}\right)$.

Sur la figure 2, les points expérimentaux sont alignés sur une droite décroissante qui ne passe pas par l'origine : le modèle est en accord avec l'expérience, l'hypothèse d'ordre 1 est validée.

Coefficient directeur, avec deux points éloignés de la droite, $(10\ \text{min}\ ;\ -2{,}8)$ et $(70\ \text{min}\ ;\ -4{,}8)$:

$$a = \frac{-4{,}8 - (-2{,}8)}{70 - 10} = -3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

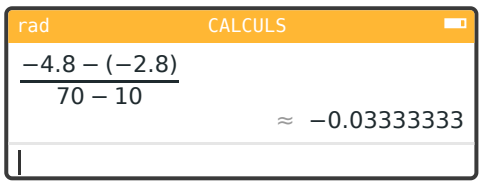
Par identification, $k = -a$.

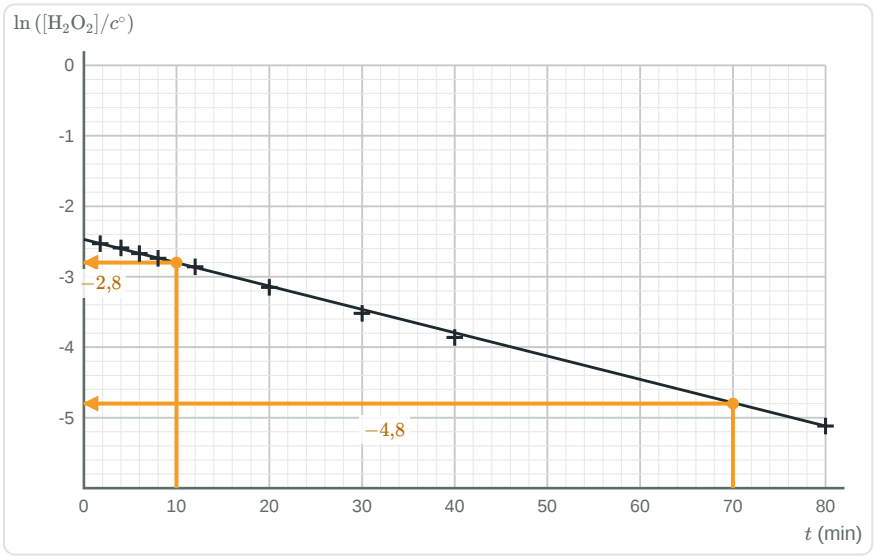
Ordre 1 validé ; $k = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

PIÈGE
Donner k négatif ou sans unité. k est l'opposé du coefficient directeur et s'exprime en min^{-1}, l'inverse de l'unité de l'axe des abscisses.

MÉTHODE
Choisir deux points de la droite tracée, éloignés l'un de l'autre et placés sur le quadrillage, plutôt que deux points expérimentaux. La lecture limite le résultat à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE





8 · Figure 2 du sujet, avec les deux points choisis sur la droite

9 Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction de dismutation à l'aide de la figure 1.

Données utiles figure 1 : la courbe coupe l'axe des ordonnées à $[H_2O_2]_0 \approx 84\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

La transformation est totale et H_2O_2 est le seul réactif : à $t_{1/2}$, la moitié du peroxyde d'hydrogène initial a disparu.

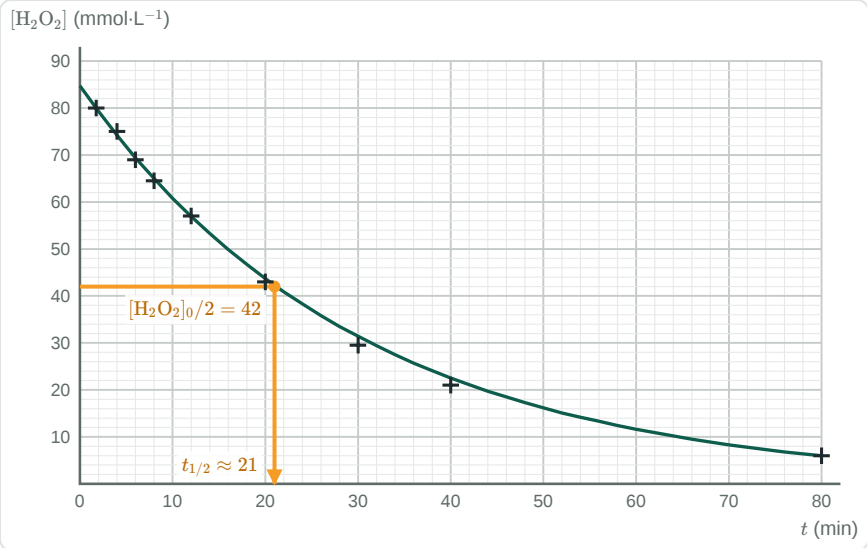
$$[H_2O_2](t_{1/2}) = \frac{[H_2O_2]_0}{2} = \frac{84}{2} = 42\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On lit sur la figure 1 l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $42\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t_{1/2} \approx 21$ min

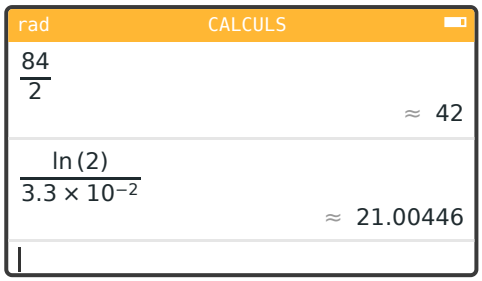
PIÈGE
Prendre la moitié de la première mesure (80,0 à 1,75 min) au lieu de la valeur à $t = 0$, ou lire le temps où la concentration devient nulle puis le diviser par deux.

COMPRENDRE
Contrôle avec la relation donnée ensuite : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{3{,}3 \times 10^{-2}} = 21$ min. Les deux déterminations concordent ; une lecture entre 20 et 21 min est acceptable.



9 · Figure 1 du sujet, avec la lecture de $t_{1/2}$

À LA CALCULATRICE



10 Préciser si la valeur de la grandeur k varie si la concentration initiale $[H_2O_2]_0$ diminue.

Données utiles pour une cinétique d'ordre 1 : $k \times t_{1/2} = \ln(2)$, avec $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale

D'après la relation fournie, $k = \dfrac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

Or, pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale : k n'en dépend donc pas non plus.

Si $[H_2O_2]_0$ diminue, la valeur de k **ne varie pas**.

COMPRENDRE

k dépend en revanche de la température et du catalyseur. Avec une concentration initiale plus faible, la vitesse $k \times [H_2O_2]$ diminue, mais pas k.

Teneur en ions salicylate dans une crème

Bac 2023 Asie Jour 1 · Exercice 3 **4,5 points** **Durée conseillée 48 min**

1 Déterminer la masse m de salicylate de sodium NaHL solide à peser pour préparer $V_0 = 100{,}0$ mL de solution S_0 de concentration C_0.

Données utiles $C_0 = 100\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_0 = 100{,}0$ mL ; $M(\text{NaHL}) = 160{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dissolution : $\text{NaHL}\,(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+\,(\text{aq}) + \text{HL}^-\,(\text{aq})$. Une mole de solide apporte une mole d'ions HL^-, donc $n(\text{NaHL}) = C_0 \times V_0$.

Comme $m = n \times M$: $\quad m = C_0 \times V_0 \times M(\text{NaHL})$

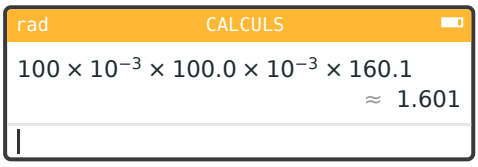
$$m = 100 \times 10^{-3} \times 100{,}0 \times 10^{-3} \times 160{,}1$$

$m = 1{,}60$ g

PIÈGE
Prendre la masse molaire de l'ion ($137{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : c'est le solide NaHL que l'on pèse. Convertir aussi les mmol en mol et les mL en L.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_0, la donnée la moins précise du calcul.

À LA CALCULATRICE



2 Identifier la verrerie à utiliser pour préparer $V_1 = 50{,}0$ mL de la solution S_1 à partir de la solution mère S_0. Justifier par un calcul.

Données utiles $C_0 = 100\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_1 = 10{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 50{,}0$ mL

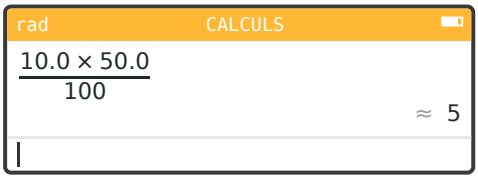
Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve. En notant V_p le volume de solution mère prélevé : $C_0 \times V_p = C_1 \times V_1$, d'où

$$V_p = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{10{,}0 \times 50{,}0}{100} = 5{,}00\ \text{mL}$$

On prélève $V_p = 5{,}00$ mL de S_0 avec la **pipette jaugée de 5,0 mL**, que l'on verse dans la **fiole jaugée de 50,0 mL**, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

MÉTHODE
Le rapport $C_0/C_1 = 10$ est le facteur de dilution : le volume de la fiole vaut dix fois celui de la pipette. Les deux concentrations restent en mmol·L^{-1}, les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE



3 Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.

Le pH d'une solution tampon varie très peu lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide ou de base, ou lors d'une dilution modérée.

Ici, on ajoute seulement $V = 0{,}100$ mL de solution S_1 à $V_{\text{fer}} = 10{,}0$ mL de solution tamponnée : la dilution est négligeable (le volume augmente de 1 %). De plus, la réaction ne peut libérer qu'une très petite quantité d'ions H^+, au plus $C_1 \times V = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol.

Le tampon impose donc son pH : le pH du milieu réactionnel reste égal à 3,0.

COMPRENDRE
C'est pour cela que l'annexe indique « $n(\text{H}^+)$ constante » : $[\text{H}^+] = 10^{-3{,}0}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est une valeur fixée, pas une inconnue du tableau d'avancement.

4 Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction (annexe à rendre avec la copie), en notant $x_{éq}$ l'avancement à l'état d'équilibre.

Les réactifs sont consommés mole à mole et il se forme une mole de FeL^+ par mole de HL^- consommée (voir annexe complétée).

À l'équilibre : $n(Fe^{3+}) = C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}$; $n(HL^-) = C_1 \times V - x_{éq}$; $n(FeL^+) = x_{éq}$

Équation	Fe^{3+}(aq)	+	HL^-(aq)	⇌	FeL^+(aq)	+	H^+(aq)
État initial	$C_{fer} \times V_{fer}$		$C_1 \times V$		0		n(H^+) constante
État d'équilibre	$C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}$		$C_1 \times V - x_{éq}$		$x_{éq}$		

4 · Annexe complétée : la ligne « État d'équilibre » (en orange) est à remplir

PIÈGE
Écrire x_{max} dans la dernière ligne : la réaction est a priori limitée (double flèche), l'avancement final est $x_{éq}$.

5 Montrer qu'à l'équilibre, la constante d'équilibre peut s'écrire $K = \dfrac{x_{éq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}) \times (C_1 \times V - x_{éq})}$.

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à K :

$$K = \frac{\dfrac{[FeL^+]_{éq}}{c^\circ} \times \dfrac{[H^+]}{c^\circ}}{\dfrac{[Fe^{3+}]_{éq}}{c^\circ} \times \dfrac{[HL^-]_{éq}}{c^\circ}} = \frac{[FeL^+]_{éq} \times [H^+]}{[Fe^{3+}]_{éq} \times [HL^-]_{éq}}$$

Le volume du mélange est $V + V_{fer}$. D'après le tableau d'avancement :

$[FeL^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V + V_{fer}}$; $[Fe^{3+}]_{éq} = \dfrac{C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}}{V + V_{fer}}$; $[HL^-]_{éq} = \dfrac{C_1 \times V - x_{éq}}{V + V_{fer}}$

En remplaçant, un facteur $(V + V_{fer})$ se simplifie entre numérateur et dénominateur ; il en reste un, qui passe au numérateur :

$K = \dfrac{x_{éq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}) \times (C_1 \times V - x_{éq})}$, ce qui est l'expression attendue.

PIÈGE
Remplacer $[H^+]$ par $x_{éq}/(V + V_{fer})$: le milieu est tamponné, $[H^+]$ est imposée par le tampon et reste telle quelle dans l'expression.

COMPRENDRE
Les c° se simplifient (deux en haut, deux en bas) : K est sans unité, à condition d'exprimer les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$.

6 Indiquer pourquoi il convient de ne retenir que la valeur x_1 et en déduire que la réaction peut être considérée comme totale.

Données utiles $x_1 = 9{,}999 \times 10^{-7}$ mol ; $x_2 = 9{,}999 \times 10^{-5}$ mol ; $C_{fer} = C_1 = 10{,}0$ mmol $\cdot$ L^{-1} ; $V_{fer} = 10{,}0$ mL ; $V = 0{,}100$ mL

Quantités initiales :

$n_i(Fe^{3+}) = C_{fer} \times V_{fer} = 10{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}00 \times 10^{-4}$ mol

$n_i(HL^-) = C_1 \times V = 10{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 \times 10^{-3} = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol

Les nombres stœchiométriques valent 1 : HL^- est le réactif limitant et $x_{max} = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol.

Or $x_2 = 9{,}999 \times 10^{-5}$ mol $> x_{max}$: la quantité de HL^- restante serait négative, ce qui est impossible. Seule $x_1 < x_{max}$ convient : $x_{éq} = x_1$.

Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{9{,}999 \times 10^{-7}}{1{,}00 \times 10^{-6}} = 0{,}9999$$

$\tau \approx 99{,}99\ \% \approx 1$: la quasi-totalité des ions HL^- a réagi, la réaction peut être considérée comme totale.

PIÈGE
Conclure avec la seule valeur de K : il faut comparer $x_{éq}$ à x_{max}. Et ne pas arrondir x_1 à $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol avant de calculer τ.

COMPRENDRE
L'ion Fe^{3+} est en large excès (cent fois plus que HL^-) : cet excès déplace l'équilibre vers la formation de FeL^+, bien que $K = 10^{2{,}9}$ ne soit pas très grande.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$10.0 \times 10^{-3} \times 10.0 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-4}$

$10.0 \times 10^{-3} \times 0.100 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-6}$

$\frac{9.999 \times 10^{-7}}{1.00 \times 10^{-6}} \approx 0.9999$

7 Indiquer la couleur de l'espèce chimique $\mathrm{FeL^+}$ à partir de son spectre d'absorption (figure 1).

Sur la figure 1, l'absorbance est maximale vers $\lambda_{max} \approx 535$ nm : l'espèce $\mathrm{FeL^+}$ absorbe surtout dans le vert.

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, c'est-à-dire celle qui lui est diamétralement opposée sur le cercle chromatique.

La solution de $\mathrm{FeL^+}$ est de couleur **magenta**.

PIÈGE
Répondre « verte » : une solution n'a pas la couleur qu'elle absorbe, mais celle des radiations qu'elle laisse passer.

8 À partir de la figure 2, déterminer la quantité de matière d'ions salicylate $\mathrm{HL^-}$ présente dans la crème et en déduire le pourcentage massique mesuré w_{mes}.

Données utiles $A_{crème} = 0{,}83$; $V_{crème} = 0{,}100$ mL ; $V_{fer} = 10{,}0$ mL ; $M(\mathrm{HL^-}) = 137{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\rho(\text{crème}) = 860\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

Les points de la figure 2 sont alignés avec l'origine (loi de Beer-Lambert) : on trace la droite d'étalonnage passant par l'origine et au plus près des points. Pour $A_{crème} = 0{,}83$, on lit en abscisse $[\mathrm{HL^-}] = 0{,}65\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

Cette concentration est celle de la solution test, de volume $V_{crème} + V_{fer} = 10{,}1$ mL. Tous les ions $\mathrm{HL^-}$ viennent de la crème :

$$n(\mathrm{HL^-}) = [\mathrm{HL^-}] \times (V_{crème} + V_{fer})$$

$$n(\mathrm{HL^-}) = 0{,}65 \times 10^{-3} \times 10{,}1 \times 10^{-3} = 6{,}6 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol}$$

Masse d'ions salicylate : $m(\mathrm{HL^-}) = n(\mathrm{HL^-}) \times M(\mathrm{HL^-})$

$$m(\mathrm{HL^-}) = 6{,}565 \times 10^{-6} \times 137{,}1 = 9{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{g}$$

Masse de crème prélevée : $m_{crème} = \rho(\text{crème}) \times V_{crème}$

$$m_{crème} = 860 \times 0{,}100 \times 10^{-3} = 8{,}60 \times 10^{-2}\ \mathrm{g}$$

$$w_{mes} = \frac{m(\mathrm{HL^-})}{m_{crème}} = \frac{9{,}0 \times 10^{-4}}{8{,}60 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-2}$$

$n(\mathrm{HL^-}) = 6{,}6 \times 10^{-6}$ mol et $w_{mes} = 1{,}0\ \%$

PIÈGE
Multiplier la concentration lue par $V_{crème}$ seul : l'abscisse de la figure 2 est la concentration dans le mélange de 10,1 mL, pas dans la crème.

COMPRENDRE
La lecture graphique ne donne que deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit $1{,}0\ \%$. Les calculs intermédiaires se font avec les valeurs non arrondies.

À LA CALCULATRICE

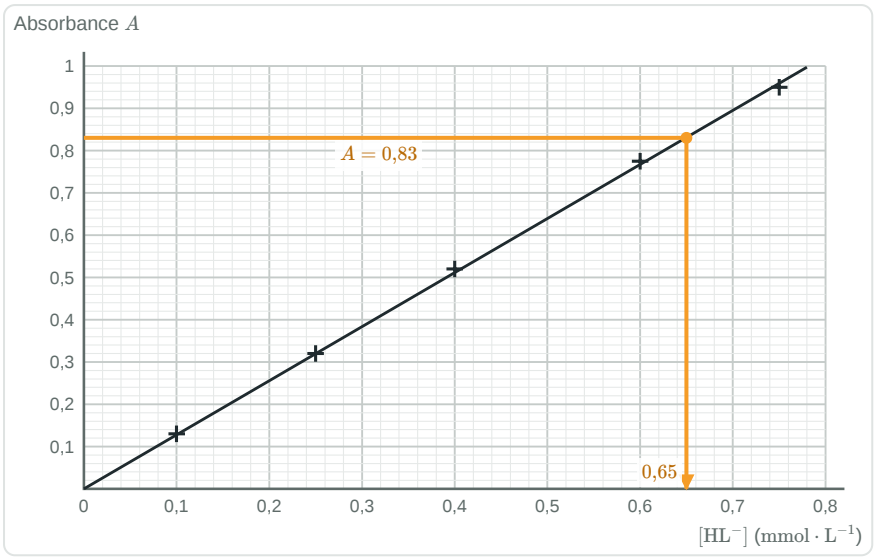
rad CALCULS

$0.65 \times 10^{-3} \times 10.1 \times 10^{-3} \approx 6.565 \times 10^{-6}$

$6.565 \times 10^{-6} \times 137.1 \approx 9.000615 \times 10^{-4}$

$860 \times 0.100 \times 10^{-3} \approx 0.086$

$\frac{9.000615 \times 10^{-4}}{0.086} \approx 0.01046583$



8 · Figure 2 du sujet, avec la droite d'étalonnage et la lecture pour $A_{\text{crème}} = 0{,}83$

9 Comparer le résultat obtenu expérimentalement à celui indiqué sur l'étiquette du flacon.

Données utiles $w_{\text{mes}} = 1{,}0\ \%$ (Q8) ; $w_{\text{ref}} = 1{,}00\ \%$; $u(w) = 0{,}02\ \%$

On calcule le quotient proposé :

$$\frac{|w_{\text{mes}} - w_{\text{ref}}|}{u(w)} = \frac{|1{,}0 - 1{,}00|}{0{,}02} = 0$$

Le quotient est inférieur à 2 : la valeur mesurée est compatible avec l'indication de l'étiquette (1,00 %).

COMPRENDRE

La conclusion est sensible à la lecture graphique. Avec la valeur non arrondie $1{,}05\ \%$, le quotient vaudrait environ 2,3, juste au-dessus du seuil : une lecture à $0{,}64\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $0{,}65$ suffit à repasser sous 2.

MÉTHODE

Les trois grandeurs du quotient s'expriment dans la même unité (ici en %). Puis on conclut par une phrase : quotient ≤ 2, valeurs compatibles ; sinon, écart significatif.