Corrigé complet — Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2

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

Ex 1	**Apprentissage du saut en parachute** Niveau d'intensité sonore · Interférences destructives · Statique des fluides · Deuxième loi de Newton · Chute libre · Frottements de l'air	10 pts	1 h 45	16 questions	p. 2
Ex 2	**Évolution du sucre dans une boisson gazeuse** Suivi temporel d'une transformation · Vitesse volumique de disparition · Loi de vitesse d'ordre 1 · Temps de demi-réaction · Facteurs cinétiques · Exploitation de graphiques	5 pts	53 min	10 questions	p. 9
Ex 3	**Synthèse d'un arôme alimentaire** Formules développées · Facteurs cinétiques · Montage de distillation · Tableau d'avancement et rendement · Optimisation d'une synthèse · Spectroscopie infrarouge	5 pts	53 min	11 questions	p. 13
Ex 4	**« L'ammoniaque » un produit ménager courant** Couple acide-base · Constante d'acidité et pKa · Diagrammes de prédominance et de distribution · Titre massique et concentration · Titrage pH-métrique · Incertitude-type	5 pts	53 min	11 questions	p. 17

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.

Apprentissage du saut en parachute

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Préciser le niveau d'intensité sonore minimal L_2 que doit avoir la conversation pour que le moniteur et son élève s'entendent clairement malgré le bruit de l'avion.

Données utiles $L_1 = 82$ dB ; écart minimal entre les deux niveaux : 8 dB

La conversation doit être le son le plus fort : son niveau doit dépasser celui du bruit de l'avion d'au moins 8 dB.

$L_2 = L_1 + 8 = 82 + 8$

$L_2 = 90$ dB

PIÈGE
Retrancher 8 dB (74 dB) : c'est alors le bruit de l'avion qui couvre la conversation.

2 Indiquer, en justifiant, si la gêne occasionnée par le bruit de l'avion impose ou non au moniteur et à son élève de crier.

Données utiles $L_2 = 90$ dB (Q1) ; $I_0 = 1{,}0 \times 10^{-12}$ W · m^{-2} ; $I_C = 1{,}0 \times 10^{-3}$ W · m^{-2}

$L = 10\log\left(\dfrac{I}{I_0}\right)$ donne $I = I_0 \times 10^{L/10}$.

Intensité sonore minimale de la conversation :

$$I_2 = I_0 \times 10^{L_2/10} = 1{,}0 \times 10^{-12} \times 10^{90/10} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$$

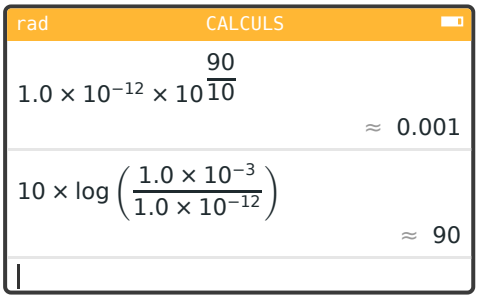
$I_2 = I_C$: l'intensité nécessaire atteint le seuil à partir duquel on crie.

$I_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ W · m^{-2} $= I_C$: le moniteur et son élève doivent crier.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme I_0. Autre méthode, aussi valable : le niveau à partir duquel on crie est $L_C = 10\log(I_C/I_0) = 90$ dB, égal à L_2.

MÉTHODE
Pour isoler I : diviser par 10, puis utiliser $\log x = a \Leftrightarrow x = 10^a$.

À LA CALCULATRICE



3 Nommer le phénomène physique exploité par la technologie ANR.

Le signal émis dans l'écouteur se superpose au bruit de l'avion, de même fréquence, et l'atténue : les deux ondes sonores interfèrent.

Le casque exploite les **interférences destructives**.

PIÈGE
Répondre « interférences » sans préciser « destructives » : la réponse est incomplète.

4 Représenter sur le document 1 de l'annexe l'allure du signal que doit produire la deuxième enceinte pour « supprimer » le son modélisant le bruit de l'avion.

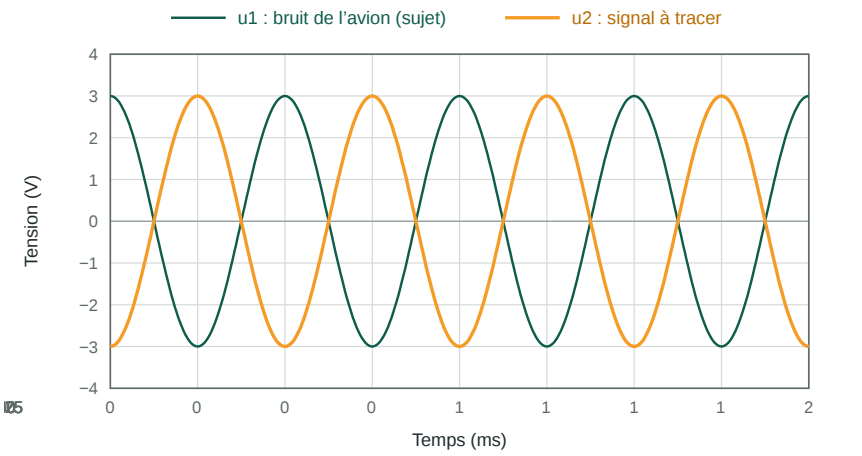
Données utiles document 1 : u_1 sinusoïdale, amplitude 3 V, période $T = 0{,}50$ ms

Pour que les interférences soient destructives en permanence, le second signal doit avoir la même période ($T = 0{,}50$ ms) et la même amplitude (3 V) que u_1, et être en opposition de phase avec lui (décalé de $\frac{T}{2} = 0{,}25$ ms).

À chaque instant $u_2(t) = -u_1(t)$: la somme des deux signaux est nulle.

Courbe u_2 tracée sur l'annexe : symétrique de u_1 par rapport à l'axe des temps.

MÉTHODE
Placer d'abord les points remarquables : $u_2 = -3$ V quand $u_1 = +3$ V, $u_2 = +3$ V quand $u_1 = -3$ V, mêmes passages par zéro. Relier ensuite par une sinusoïde.



4 · Document 1 complété : u_2 (en orange) est en opposition de phase avec u_1

5 En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, montrer que la masse volumique de l'air à l'altitude 1 500 m a pour valeur $\rho = 1{,}06\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Données utiles $p_A = 845$ hPa ; $\theta_A = 5{,}5$ °C ; $M = 29{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8{,}314\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Équation d'état du gaz parfait : $p_A V = nRT_A$, avec $n = \frac{m_{\text{air}}}{M}$.

Donc $p_A V = \frac{m_{\text{air}}}{M} RT_A$, et comme $\rho = \frac{m_{\text{air}}}{V}$:

$$\rho = \frac{p_A M}{RT_A}$$

Avec $p_A = 845 \times 10^2$ Pa, $M = 29{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T_A = 5{,}5 + 273{,}15 = 278{,}65$ K :

$$\rho = \frac{845 \times 10^2 \times 29{,}0 \times 10^{-3}}{8{,}314 \times 278{,}65} = 1{,}06\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

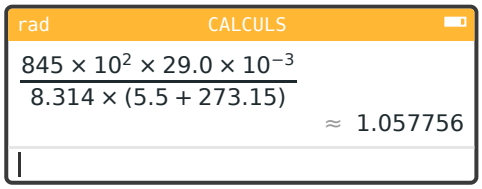
L'énoncé écrit « $z_B = 1\,500$ m » : il s'agit de l'altitude z_A du point A.

$\rho = 1{,}06\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$: valeur attendue.

PIÈGE
Trois conversions à faire : hPa en Pa ($\times 10^2$), g en kg pour M, °C en K. En laissant M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on trouve 1 060, en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

COMPRENDRE
Coquille de l'énoncé : 1 500 m est l'altitude z_A du saut, où sont données p_A et θ_A. L'altitude z_B est l'inconnue de la question 6.

À LA CALCULATRICE



6 Déterminer l'altitude z_B qu'afficherait l'altimètre s'il utilisait la loi fondamentale de la statique des fluides.

Données utiles $p_B - p_A = 31{,}8$ hPa ; $\rho = 1{,}06\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Q5) ; $g = 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; $z_A = 1\,500$ m

Le point B est plus bas que A, la pression y est plus grande. La loi de la statique des fluides, écrite entre z_B et $z_A = z_B + h$, donne :

$$p_B - p_A = \rho\, g\, h \quad \text{avec} \quad h = z_A - z_B$$

$$h = \frac{p_B - p_A}{\rho\, g} = \frac{31{,}8 \times 10^2}{1{,}06 \times 9{,}81} = 306\ \text{m}$$

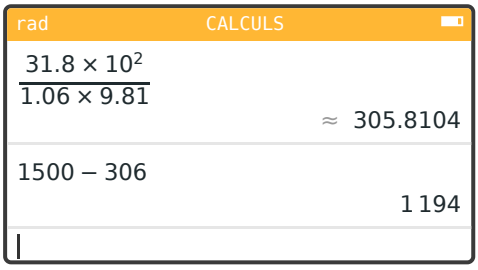
$z_B = z_A - h = 1\,500 - 306 = 1\,194$ m

$\boxed{z_B \approx 1{,}19 \times 10^3\ \text{m}}$

PIÈGE
Ajouter h à z_A : la pression a augmenté, le parachutiste est donc descendu. Ne pas oublier non plus de convertir 31,8 hPa en Pa.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs pour h. Ce résultat est cohérent avec la valeur $1{,}2 \times 10^3$ m lue plus loin sur l'altimètre du moniteur.

À LA CALCULATRICE



7 Indiquer la (ou les) action(s) exercée(s) sur le parachutiste et la (ou les) modéliser par une (ou des) force(s).

Données utiles $m = 75{,}0$ kg ; $g = 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; actions de l'air négligées

Les actions de l'air étant négligées, la seule action exercée sur le système {parachutiste + équipement} est l'action à distance de la Terre.

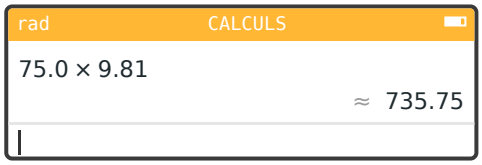
Elle est modélisée par le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$:

- point d'application : le centre de masse du système ;
- direction : verticale ;
- sens : vers le bas ;
- valeur : $P = m\,g = 75{,}0 \times 9{,}81 = 736$ N.

Une seule force : le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$, vertical, vers le bas, $P = 736$ N.

PIÈGE
Ajouter une force « de lancement » due à l'avion : la vitesse $\vec{v}_A$ est une condition initiale, pas une force. Après le saut, l'avion n'agit plus.

À LA CALCULATRICE



8 En déduire, en justifiant, les coordonnées $a_x(t)$ et $a_z(t)$ du vecteur accélération et les expressions des coordonnées $v_x(t)$ et $v_z(t)$ du vecteur vitesse du centre de masse du système.

Système {parachutiste + équipement}, de masse m constante ; référentiel terrestre supposé galiléen.

Deuxième loi de Newton : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m\,\vec{a}$, soit $m\,\vec{g} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$.

Le vecteur $\vec{g}$ est vertical et vers le bas, l'axe (Oz) est orienté vers le haut :

$$a_x(t) = 0 \qquad a_z(t) = -g$$

Comme $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$, on cherche les primitives : $v_x(t) = C_1$ et $v_z(t) = -g\,t + C_2$.

À $t = 0$, la vitesse est celle de l'avion, horizontale : $v_x(0) = v_A$ et $v_z(0) = 0$, donc $C_1 = v_A$ et $C_2 = 0$.

$\boxed{a_x = 0\ ;\ a_z = -g\ ;\ v_x(t) = v_A\ ;\ v_z(t) = -g\,t}$

PIÈGE
Oublier les constantes d'intégration, ou écrire $a_z = +g$ alors que l'axe (Oz) est orienté vers le haut.

COMPRENDRE
L'accélération ne dépend pas de la masse. Le mouvement est uniforme selon (Ox) et uniformément accéléré selon (Oz).

9 Montrer que les équations horaires du mouvement sont $x(t) = v_A\,t$ et $z(t) = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2 + z_A$.

Données utiles $v_x(t) = v_A$ et $v_z(t) = -g\,t$ (Q8)

Comme $\vec{v} = \dfrac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}$, on cherche les primitives des coordonnées de la vitesse :

$$x(t) = v_A\,t + C_3 \qquad z(t) = -\frac{1}{2}\,g\,t^2 + C_4$$

À $t = 0$, le parachutiste est au point A, à la verticale de O : $x(0) = 0$ et $z(0) = z_A$, donc $C_3 = 0$ et $C_4 = z_A$.

$x(t) = v_A\,t$ et $z(t) = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2 + z_A$: ce sont les équations attendues.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : forces, deuxième loi de Newton, accélération, puis deux intégrations. Chaque constante se détermine avec les conditions initiales, à écrire explicitement sur la copie.

10 Déterminer l'altitude théorique z_C à laquelle le parachutiste devrait ouvrir son parachute, 10 s après le saut.

Données utiles $g = 9{,}81\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}$; $z_A = 1\,500\ \mathrm{m}$; $t_C = 10\ \mathrm{s}$

On utilise l'équation horaire $z(t)$ à la date $t_C = 10$ s :

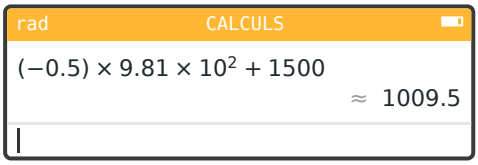
$$z_C = -\frac{1}{2}\,g\,t_C^2 + z_A = -\frac{1}{2} \times 9{,}81 \times 10^2 + 1\,500 = 1\,009{,}5\ \mathrm{m}$$

Le parachutiste est descendu de 490 m.

$z_C \approx 1{,}01 \times 10^3\ \mathrm{m}$

PIÈGE
Convertir v_A ne sert à rien ici : la vitesse horizontale n'intervient pas dans $z(t)$. Ne pas oublier le carré sur t_C.

À LA CALCULATRICE



11 Proposer au moins deux raisons pour expliquer la différence entre la valeur mesurée z_B et la valeur calculée z_C.

Données utiles $z_B = 1{,}2 \times 10^3$ m ; $z_C = 1{,}01 \times 10^3$ m (Q10)

$z_B > z_C$: le parachutiste est descendu d'environ 300 m au lieu des 490 m prévus par le modèle.

- Les actions de l'air ne sont pas négligeables : les frottements freinent la chute, le parachutiste descend moins en 10 s que dans le modèle de la chute libre.
- L'élève compte les 10 secondes sans chronomètre : s'il compte trop vite, il ouvre son parachute plus tôt, donc plus haut.
- L'altitude z_B est elle-même peu précise : l'altimètre déduit l'altitude d'une pression à l'aide d'un modèle, et la valeur n'est donnée qu'avec deux chiffres significatifs.

Frottements de l'air négligés dans le modèle et durée de 10 s mal évaluée par l'élève (ainsi que la précision de l'altimètre).

COMPRENDRE
En chute libre, la vitesse verticale après 10 s serait $g\,t = 98\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$, soit environ $350\ \mathrm{km\cdot h^{-1}}$: bien plus que les $200\ \mathrm{km\cdot h^{-1}}$ cités en partie 4. Le modèle sans frottement n'est pas réaliste.

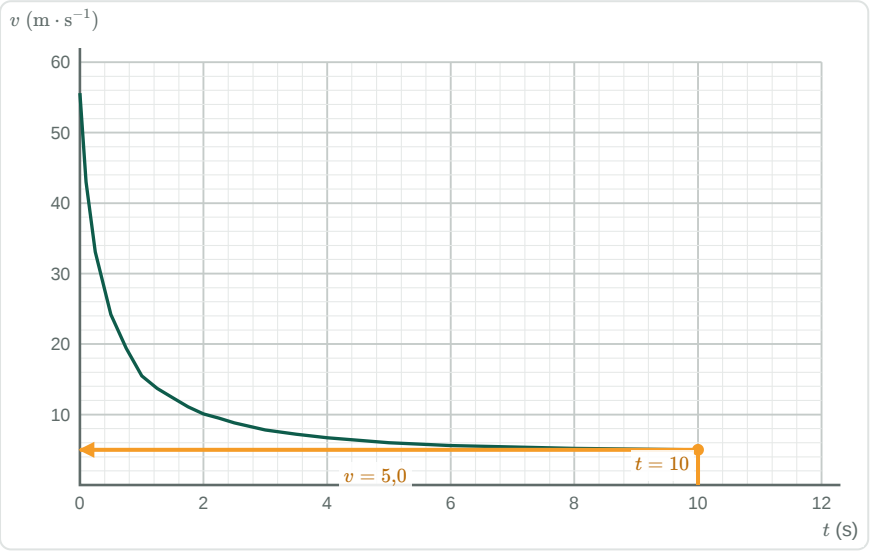
12 Montrer que la modélisation rend bien compte de la condition de fonctionnement du parachute de secours portant sur la vitesse.

Données utiles condition : passer de $200\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ à moins de $20\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ en 10 s ; figure 2

Lecture de la figure 2 :

- à $t = 0$: $v_0 \approx 56\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit $56 \times 3{,}6 \approx 200\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$;
- à $t = 10$ s : $v \approx 5{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit $5{,}0 \times 3{,}6 = 18\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$.

En 10 s, la vitesse passe de $200\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ à $18\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1} < 20\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$: la condition sur la vitesse est respectée.

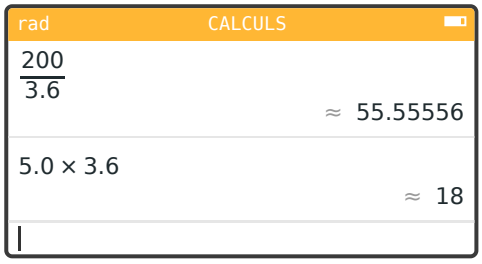


12 · Figure 2 du sujet, avec la lecture à $t = 10$ s

PIÈGE
Comparer des $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à des $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$. On peut aussi convertir la limite : $20\ \text{km}\cdot\text{h}^{-1} = 5{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, et la courbe passe en dessous.

MÉTHODE
Pour passer des $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ aux $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$, on multiplie par 3,6 ; dans l'autre sens, on divise par 3,6.

À LA CALCULATRICE



13 Écrire la relation entre le vecteur accélération $\vec{a}$ du système et les forces modélisant les actions s'exerçant sur le système.

Système {parachutiste + équipement}, de masse m constante ; référentiel terrestre supposé galiléen.

Forces : le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$ et la force de frottement $\vec{f}$, opposée à la vitesse, donc verticale et vers le haut.

Deuxième loi de Newton :

$$m\,\vec{a} = \vec{P} + \vec{f}, \text{ soit } \vec{a} = \vec{g} + \frac{\vec{f}}{m}$$

PIÈGE
Écrire $m\,a = P + f$ avec les valeurs : la relation est vectorielle, les deux forces sont de sens opposés.

14 Après $t = 9$ s, la vitesse prend une valeur constante v_f. Écrire la relation entre les valeurs des forces et en déduire l'expression de k en fonction de m, g et v_f.

Données utiles $f = k\,v^2$

La vitesse est constante et le mouvement est rectiligne : $\vec{a} = \vec{0}$.

D'après la question 13 : $\vec{P} + \vec{f} = \vec{0}$. Les deux forces se compensent, elles ont la même valeur :

$$f = P \quad \text{soit} \quad k\,v_f^2 = m\,g$$

$$k = \frac{m\,g}{v_f^2}$$

COMPRENDRE
v_f est la vitesse limite : le frottement augmente avec la vitesse jusqu'à compenser exactement le poids. Le mouvement devient alors rectiligne uniforme (première loi de Newton).

15 En déduire la valeur du coefficient de frottement k choisi pour la modélisation. Préciser l'unité de k.

Données utiles $m = 75{,}0$ kg ; $g = 9{,}81\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; figure 2 : $v_f = 5{,}0\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Sur la figure 2, après 9 s : $v_f = 5{,}0\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$k = \frac{m\,g}{v_f^2} = \frac{75{,}0 \times 9{,}81}{5{,}0^2} = 29\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$$

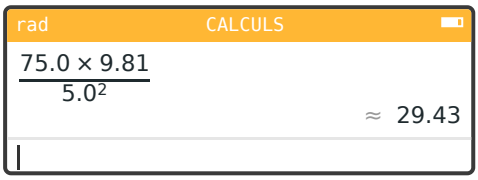
Unité : $k = \dfrac{f}{v^2}$ s'exprime en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^2$. Comme $1\ \text{N} = 1\ \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$, on obtient $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^2 = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$.

$k = 29\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$ (ou $\text{N} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)

PIÈGE
Oublier le carré sur v_f, ou donner k sans unité.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement : v_f est lue sur le graphique. Pour la question suivante, on garde la valeur non arrondie 29,43.

À LA CALCULATRICE



16 Donner les caractéristiques (sens, direction et valeur) du vecteur accélération du système à la date $t = 2$ s. Commenter.

Données utiles figure 2 : $v = 10\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $t = 2$ s ; $k = 29{,}43\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$ (Q15) ; $m = 75{,}0$ kg ; $g = 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

Le mouvement est vertical vers le bas : $\vec{P}$ est vers le bas, $\vec{f}$ vers le haut. On projette $m\vec{a} = \vec{P} + \vec{f}$ sur l'axe (Oz) orienté vers le haut :

$$m\,a_z = -m\,g + k\,v^2 \quad \text{donc} \quad a_z = \frac{k\,v^2}{m} - g$$

À $t = 2$ s, on lit $v = 10\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$a_z = \frac{29{,}43 \times 10^2}{75{,}0} - 9{,}81 = 29\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$$

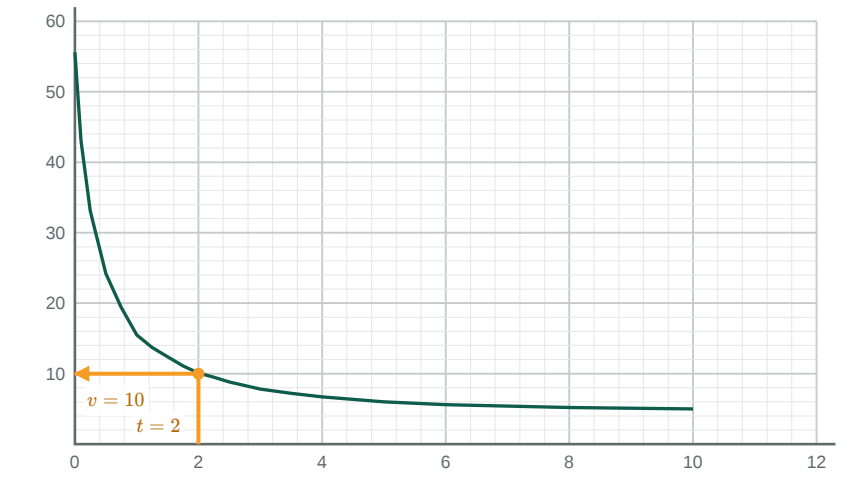
$a_z > 0$: le vecteur accélération est vertical et dirigé vers le haut.

Commentaire : $\vec{a}$ est de sens opposé à la vitesse, le mouvement est ralenti, ce qui est cohérent avec la courbe décroissante. Sa valeur est environ $3g$: le freinage est brutal à l'ouverture du parachute de secours.

$\vec{a}$: direction verticale, sens vers le haut, valeur $a \approx 29\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2} \approx 3g$.

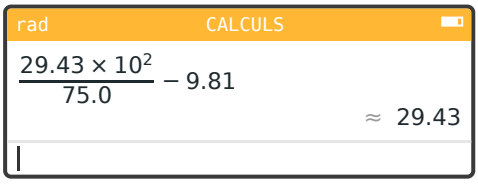
PIÈGE
Dire que l'accélération est vers le bas « parce que le parachutiste descend » : c'est la vitesse qui est vers le bas. Ici $f = k\,v^2 \approx 2\,900$ N dépasse largement le poids (736 N).

COMPRENDRE
Vérification : $v = 2\,v_f$, donc $f = 4\,P$ et $a = 3g$. En revanche, la pente de la tangente à la courbe en $t = 2$ s ne donne qu'environ $4\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$: la courbe du sujet ne suit pas exactement ce modèle.



16 · Figure 2 du sujet, avec la lecture à $t = 2$ s

À LA CALCULATRICE



Évolution du sucre dans une boisson gazeuse

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Proposer une justification de l'utilisation d'une solution tampon de pH inférieur à 7 pour réaliser cette expérience.

Un soda est une solution acide et l'hydrolyse du saccharose se produit en milieu acide : il faut donc un pH inférieur à 7 pour reproduire au laboratoire les conditions de la boisson.

La solution tampon maintient ce pH constant pendant toute la durée du suivi.

Le tampon de pH 2,5 impose un milieu acide, comme dans le soda, et garde ce pH fixe pendant l'expérience.

COMPRENDRE
L'acidité influe sur la rapidité de l'hydrolyse. En fixant le pH (et la température), la seule grandeur qui varie est $[\mathrm{S}]$: on peut alors chercher une loi de vitesse.

2 Expliquer pourquoi les mesures effectuées ne permettent pas de répondre directement à la problématique.

Données utiles DDM d'un soda : 3 mois ; figure 1 : dernière mesure à $t = 1800$ h

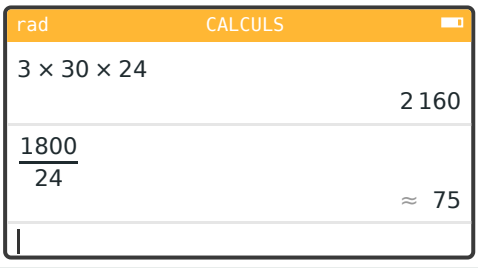
La problématique porte sur l'état de la boisson à la DDM, soit 3 mois après la fabrication : $3 \times 30 \times 24 = 2160$ h.

Le suivi de la figure 1 s'arrête à 1800 h, c'est-à-dire $\dfrac{1800}{24} = 75$ jours.

Les mesures s'arrêtent à 1800 h (75 jours), avant la DDM (environ 2160 h) : on ne peut pas lire $[\mathrm{S}]$ à cette date.

MÉTHODE
Avant de comparer deux durées, les convertir dans la même unité, ici l'heure, qui est l'unité de l'axe des abscisses de la figure 1.

À LA CALCULATRICE



3 Définir la vitesse volumique v de disparition du saccharose.

La vitesse volumique de disparition du saccharose est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration.

$v = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t}$, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}}$ ici.

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

4 Expliquer comment estimer la vitesse volumique de disparition du saccharose à un instant t donné à partir des mesures réalisées. L'explication peut être illustrée pour une date au choix.

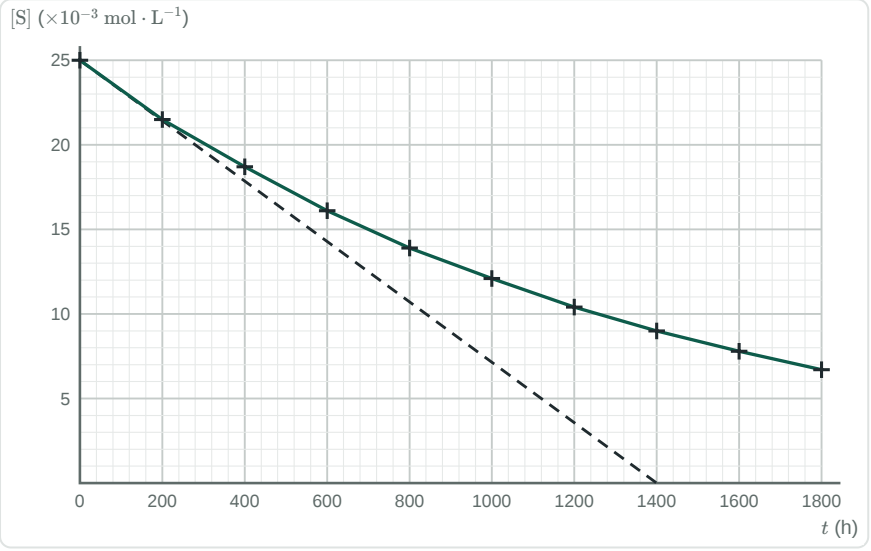
Données utiles figure 1 : $[\mathrm{S}]_0 = 0{,}025\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Sur la figure 1, on trace la tangente à la courbe $[\mathrm{S}] = f(t)$ au point d'abscisse t. Son coefficient directeur est égal à $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t}$: la vitesse est l'opposé de ce coefficient directeur.

Exemple à $t = 0$: la tangente passe par les points $(0\ ;\ 0{,}025)$ et $(1400\ ;\ 0)$.

$$v(0) = -\frac{0 - 0{,}025}{1400 - 0} = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}}$$

v est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe ; à $t = 0$, $v \approx 1{,}8 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}}$.

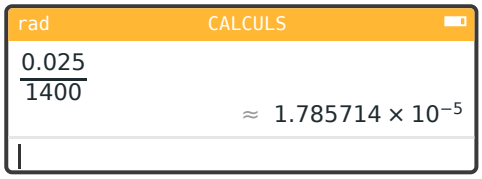


4 · Figure 1 du sujet, avec la tangente à la courbe à t = 0

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la lecture $0{,}025\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le tracé d'une tangente est peu précis : un résultat entre $1{,}7$ et $1{,}9 \times 10^{-5}$ est acceptable.

MÉTHODE
Pour un coefficient directeur, choisir sur la tangente deux points très éloignés, par exemple ses intersections avec les deux axes : l'erreur de lecture pèse moins.

À LA CALCULATRICE



5 Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1, rappeler la relation entre la vitesse volumique de disparition v, la concentration $[\mathrm{S}]$ et une constante de vitesse k.

Pour une loi d'ordre 1, la vitesse volumique de disparition du réactif est proportionnelle à sa concentration.

$v = k \times [\mathrm{S}]$

COMPRENDRE
k est le quotient d'une vitesse par une concentration : elle s'exprime en $\mathrm{h^{-1}}$ ici. L'eau, solvant en très large excès, n'apparaît pas dans la loi.

6 Discuter de l'accord des mesures de la figure 2 avec une loi de vitesse d'ordre 1.

Sur la figure 2, les points $([\mathrm{S}]\ ;\ v)$ sont alignés sur une droite qui passe par l'origine du repère.

La vitesse v est donc proportionnelle à $[\mathrm{S}]$, ce qui correspond à la relation $v = k \times [\mathrm{S}]$.

Les mesures sont en accord avec une loi de vitesse d'ordre 1.

PIÈGE
Dire seulement « les points sont alignés ». La proportionnalité exige en plus que la droite passe par l'origine ; il faut le vérifier en la prolongeant à la règle.

7 Montrer que la constante de vitesse k a une valeur de l'ordre de $7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$.

Données utiles figure 2 : la droite passe par l'origine et par le point $\left(0{,}020\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\ 1{,}46 \times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\right)$

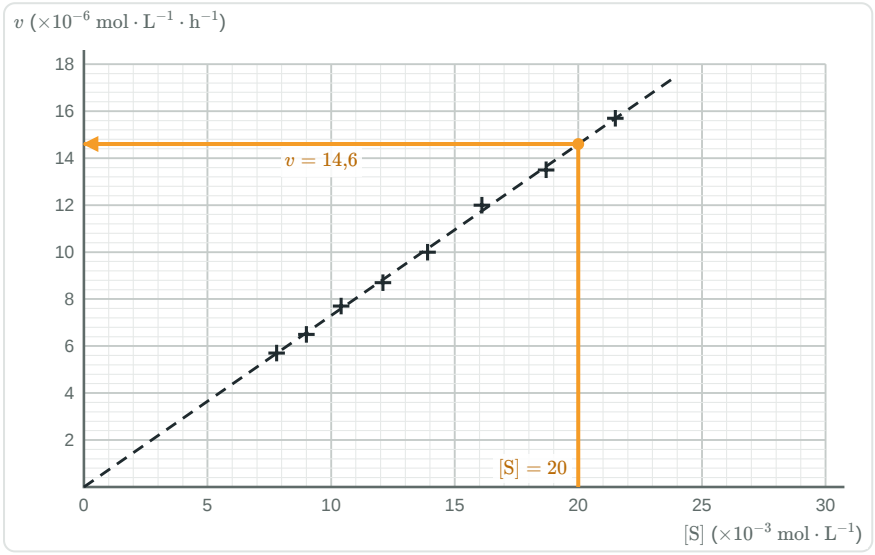
Comme $v = k \times [\text{S}]$, la constante k est le coefficient directeur de la droite de la figure 2.

$$k = \frac{\Delta v}{\Delta[\text{S}]} = \frac{1{,}46 \times 10^{-5} - 0}{0{,}020 - 0} = 7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$$

$k = 7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$, conforme à la valeur attendue $7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$.

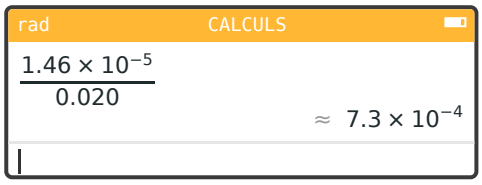
PIÈGE
Lire l'axe vertical sans sa puissance de dix : « 1,40E-05 » signifie $1{,}40 \times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

COMPRENDRE
Selon le point lu sur la droite, on trouve entre 7,2 et $7{,}4 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$: c'est le sens de « de l'ordre de » dans l'énoncé.



7 · Figure 2 du sujet, avec la droite modèle et le point lu

À LA CALCULATRICE



8 Rappeler la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et montrer que, pour la loi $[\text{S}] = [\text{S}]_0\,\text{e}^{-kt}$, il est indépendant de la concentration initiale en saccharose.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

La transformation est totale et le saccharose est le réactif limitant : à $t_{1/2}$, la moitié du saccharose a été consommée, donc $[\text{S}](t_{1/2}) = \dfrac{[\text{S}]_0}{2}$.

Avec la loi d'évolution : $[\text{S}]_0\,\text{e}^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{[\text{S}]_0}{2}$, soit $\text{e}^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{1}{2}$.

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

$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$: cette expression ne contient pas $[\text{S}]_0$, donc $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale.

PIÈGE
Définir $t_{1/2}$ comme « la moitié de la durée de la réaction ». La définition porte sur l'avancement, pas sur la durée totale.

COMPRENDRE
$[\text{S}]_0$ se simplifie dès la deuxième ligne : c'est cette simplification qui prouve l'indépendance. Cette propriété est propre à l'ordre 1.

9 Déterminer la valeur du temps de demi-réaction dans les conditions de l'expérience. Expliquer la démarche suivie.

Données utiles $k = 7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$ (Q7) ; $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$ (Q8) ; $[\text{S}]_0 = 0{,}025\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On utilise l'expression établie à la question 8 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{7{,}3 \times 10^{-4}} = 9{,}5 \times 10^2\ \text{h}$$

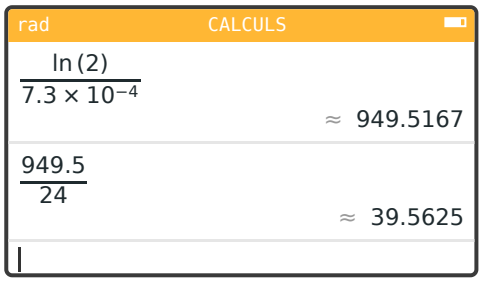
Vérification sur la figure 1 : $\dfrac{[\text{S}]_0}{2} = 0{,}0125\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; la courbe atteint cette valeur pour $t \approx 950$ h.

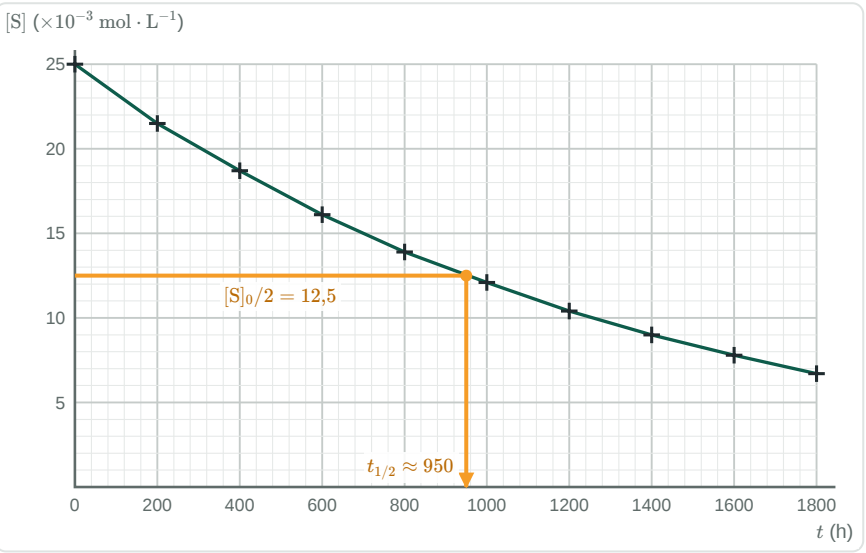
$t_{1/2} = 9{,}5 \times 10^2$ h, soit environ 40 jours.

MÉTHODE

Deux démarches donnent $t_{1/2}$: le calcul $\dfrac{\ln 2}{k}$ ou la lecture, sur la courbe, de l'abscisse du point d'ordonnée $\dfrac{[\text{S}]_0}{2}$. Une seule suffit, l'autre sert de contrôle.

À LA CALCULATRICE





9 · Figure 1 du sujet, avec la lecture du temps de demi-réaction

10 Estimer le pourcentage de saccharose restant dans le soda lorsque la DDM de 3 mois est atteinte.

Données utiles $k = 7{,}3 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$ (Q7) ; $[\text{S}] = [\text{S}]_0\, \text{e}^{-kt}$; DDM : $t = 2160$ h (Q2)

La fraction de saccharose restant à la date t est $p = \dfrac{[\text{S}]}{[\text{S}]_0} = \text{e}^{-kt}$.

À la DDM, $t = 3\ \text{mois} = 3 \times 30 \times 24 = 2160$ h :

$$p = \text{e}^{-7{,}3 \times 10^{-4} \times 2160} = 0{,}21$$

Il reste environ 21 % du saccharose initial à la DDM (à 20 °C et pH 2,5).

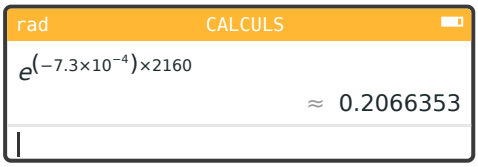
PIÈGE

Laisser t en mois ou en jours alors que k est en h^{-1} : le produit kt doit être sans unité.

COMPRENDRE

Contrôle : 2160 h représentent un peu plus de deux temps de demi-réaction, il doit rester un peu moins de $\dfrac{1}{4}$ du saccharose. 21 % est cohérent.

À LA CALCULATRICE



Synthèse d'un arôme alimentaire

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Écrire les formules développées de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et de l'ester impliqués dans la synthèse.

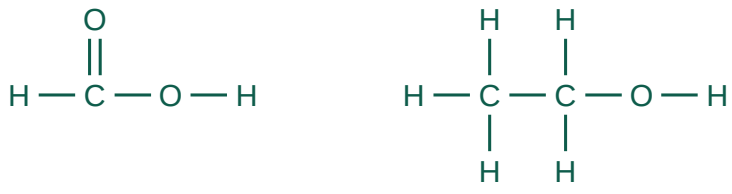
Dans une formule développée, toutes les liaisons sont dessinées, y compris les liaisons avec les atomes d'hydrogène.

- Acide méthanoïque CH_2O_2 : un seul atome de carbone, porteur du groupe carboxyle $-COOH$.
- Éthanol C_2H_6O : deux atomes de carbone, groupe hydroxyle $-OH$.
- Méthanoate d'éthyle $C_3H_6O_2$: groupe ester, entre la chaîne à un carbone de l'acide et le groupe éthyle de l'alcool.

Les trois formules développées sont tracées sur la figure ci-dessous.

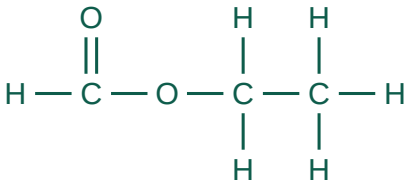
PIÈGE
Laisser un groupe CH_3 ou OH condensé : c'est alors une formule semi-développée, pas la formule développée demandée.

MÉTHODE
Après le tracé, compter les atomes et comparer à la formule brute. Vérifier aussi la valence : quatre liaisons pour C, deux pour O, une pour H.



Acide méthanoïque

Éthanol



Méthanoate d'éthyle

1 · Formules développées des trois espèces

2 Citer deux facteurs mobilisés dans ces deux protocoles pour améliorer la cinétique de la synthèse.

- La **température** : dans les deux protocoles le mélange est chauffé (chauffage à reflux, puis distillation).
- La présence d'un **catalyseur** : l'acide sulfurique, écrit au-dessus de la flèche dans l'équation de la réaction.

Deux facteurs cinétiques : la température (chauffage) et l'emploi d'un catalyseur (H_2SO_4).

COMPRENDRE
Ces deux facteurs raccourcissent la durée de la transformation. Ils ne changent pas la composition du système à l'état final d'équilibre.

3 Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.

Le montage comporte une colonne surmontée d'un thermomètre, puis un réfrigérant incliné qui conduit le liquide condensé vers un erlenmeyer : c'est un montage de distillation fractionnée. Seul le protocole 2 demande de distiller et de relever la température en tête de colonne.

La figure 1 correspond au protocole 2.

PIÈGE
Confondre avec le chauffage à reflux du protocole 1 : le réfrigérant y est vertical, au-dessus du ballon, et les vapeurs condensées retombent dans le mélange.

4 Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

① : colonne de Vigreux (colonne à distiller) ; ② : réfrigérant droit (réfrigérant à eau).

COMPRENDRE
La colonne sépare les vapeurs selon leur température d'ébullition ; le réfrigérant, parcouru par un courant d'eau froide, les liquéfie pour donner le distillat.

5 À partir du protocole 1, justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.

À l'état final, le mélange contient encore les deux réactifs : 0,40 mol d'acide méthanoïque et 0,40 mol d'éthanol. Aucun réactif n'a été entièrement consommé, alors qu'on a chauffé jusqu'à obtenir tout l'ester possible.

Il reste des deux réactifs à l'état final : la transformation n'est pas totale.

COMPRENDRE
Une transformation est totale si le réactif limitant disparaît. Ici réactifs et produits coexistent à l'état final : c'est un état d'équilibre.

6 Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final x_f.

Données utiles quantités initiales : 1,20 mol d'acide et 1,20 mol d'éthanol ; quantités finales données dans le protocole 1

Quantités de matière en mol :

État	CH_2O_2	C_2H_6O	$C_3H_6O_2$	H_2O
initial ($x = 0$)	1,20	1,20	0	0
en cours (x)	$1,20 - x$	$1,20 - x$	x	x
final (x_f)	$1,20 - x_f = 0,40$	$1,20 - x_f = 0,40$	$x_f = 0,80$	$x_f = 0,80$

Les quatre quantités finales de l'énoncé donnent la même valeur de l'avancement final.

$x_f = 0,80$ mol

7 Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement η_1 pour ce premier protocole.

Données utiles $x_f = 0,80$ mol (6) ; quantités initiales : 1,20 mol de chaque réactif

Le rendement est le quotient de la quantité d'ester réellement obtenue par la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale : $\eta = \dfrac{n_{\text{ester, obtenu}}}{n_{\text{ester, max}}} = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

Les réactifs sont introduits en quantités égales et les nombres stœchiométriques valent tous 1 : le mélange est stœchiométrique, donc $1,20 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1,20$ mol.

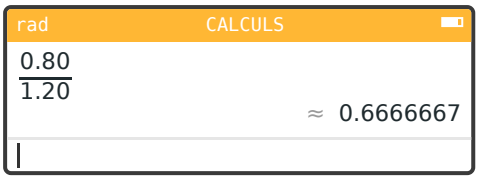
$$\eta_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,80}{1,20} = 0,67$$

$\eta_1 = 0,67$, soit 67 %

PIÈGE
Diviser par la quantité totale de réactifs (2,40 mol) : le maximum d'ester est fixé par le réactif limitant, soit 1,20 mol.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 0,80 mol, la donnée la moins précise du quotient.

À LA CALCULATRICE



8 Proposer deux arguments pour justifier le fait que η_2 soit supérieur à η_1.

Données utiles acide : $V = 37{,}7$ mL, $\rho = 1{,}22\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; éthanol : $V = 29{,}1$ mL, $\rho = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les deux

Premier argument : un produit est retiré. L'ester est l'espèce la plus volatile du mélange (54,3 °C) : la distillation l'extrait du ballon à mesure qu'il se forme. Le quotient de réaction reste alors inférieur à la constante d'équilibre et le système continue d'évoluer dans le sens de la formation de l'ester.

Second argument : un réactif est en excès. Avec $n = \dfrac{\rho V}{M}$ (1 mL = 1 cm³) :

$$n_{\text{acide}} = \frac{1{,}22 \times 37{,}7}{46{,}0} = 1{,}00\ \text{mol} \qquad n_{\text{éthanol}} = \frac{0{,}79 \times 29{,}1}{46{,}0} = 0{,}50\ \text{mol}$$

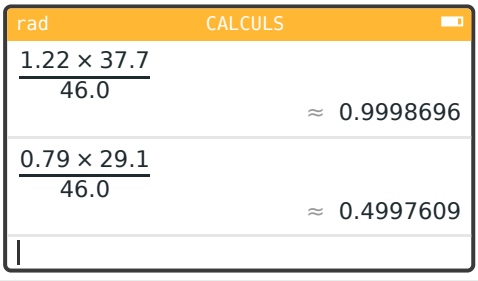
L'acide est deux fois plus abondant que l'éthanol. Cet excès favorise la consommation du réactif limitant, l'éthanol, sur lequel le rendement est calculé.

$\eta_2 > \eta_1$ car l'ester est éliminé par distillation et l'acide méthanoïque est en excès ($1{,}00$ mol pour $0{,}50$ mol d'éthanol).

PIÈGE
Invoquer les 5 mL d'acide sulfurique au lieu de quatre gouttes : un catalyseur accélère la transformation mais ne modifie pas le rendement.

MÉTHODE
Pour optimiser le rendement d'une synthèse équilibrée, deux leviers : introduire un réactif en excès, ou éliminer un produit au cours de la transformation.

À LA CALCULATRICE



9 Relever une observation pendant l'expérience permettant de rendre compte du fait que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.

Pendant la distillation, la température en tête de colonne se stabilise autour de 55 °C. Cette valeur est très proche de la température d'ébullition du méthanoate d'éthyle (54,3 °C) et nettement inférieure à celles de l'éthanol (78,5 °C), de l'eau (100,0 °C) et de l'acide méthanoïque (100,7 °C).

Le palier de température à 55 °C, voisin de 54,3 °C, montre que les vapeurs condensées sont celles de l'ester.

COMPRENDRE
Un palier de température en tête de colonne signale qu'une seule espèce passe dans le réfrigérant. La remontée de température annonce l'arrivée d'une espèce moins volatile : on arrête alors la récupération.

10 Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.

Données utiles $m = 29{,}0$ g ; $V = 32$ mL ; méthanoate d'éthyle : $\rho = 0{,}91\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

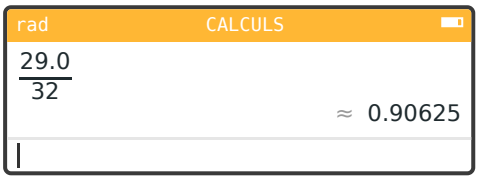
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{29{,}0}{32} = 0{,}91\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 0{,}91\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Cette valeur est égale à la masse volumique tabulée du méthanoate d'éthyle et différente de celles des autres espèces (0,79 ; 1,00 ; 1,22 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Le résultat est compatible avec un distillat constitué de méthanoate d'éthyle.

$\rho = 0{,}91\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$: valeur identique à celle du méthanoate d'éthyle.

COMPRENDRE
Le volume 32 mL n'a que deux chiffres significatifs : le résultat aussi. L'accord est un indice, pas une preuve : un mélange pourrait avoir la même masse volumique.

À LA CALCULATRICE



11 Discuter la compatibilité du spectre infrarouge du distillat (figure 2) avec l'espèce chimique attendue dans le distillat.

Données utiles C=O ester : 1700 - 1740 cm^{-1} ; C-O ester : 1050 - 1300 cm^{-1} ; C-H : 2900 - 3100 cm^{-1} ; O-H en phase condensée : 3200 - 3400 cm^{-1} ; O-H d'un acide : 2500 - 3200 cm^{-1}

Bandes présentes sur le spectre :

- une bande forte et fine un peu au-dessus de 1700 cm^{-1} : liaison C=O d'un ester ;
- une bande forte vers 1200 cm^{-1} : liaison C-O d'un ester ;
- des bandes vers 3000 cm^{-1} : liaisons C-H.

Bandes absentes : aucune bande forte et large entre 3200 et 3400 cm^{-1} (pas de liaison O-H d'un alcool ou de l'eau), ni de bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} (pas de liaison O-H d'un acide carboxylique). Le distillat ne contient donc ni éthanol, ni eau, ni acide méthanoïque en quantité décelable.

Le spectre est compatible avec le méthanoate d'éthyle : bandes C=O et C-O d'un ester, aucune bande O-H.

PIÈGE
Attribuer les bandes fines vers 3000 cm^{-1} à une liaison O-H : une bande O-H est large. Les intervalles C=O se chevauchent : c'est la bande C-O et l'absence de O-H qui désignent l'ester.

MÉTHODE
Exploiter un spectre IR en deux temps : attribuer les bandes présentes à l'aide de la table, puis vérifier l'absence des bandes propres aux réactifs. Ici, pas de bande O-H : ni alcool ni acide.

« L'ammoniaque » un produit ménager courant

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Préciser si l'ammoniac est un acide ou une base en solution aqueuse. Justifier.

Données utiles couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$

Dans le couple NH_4^+/NH_3, l'ammoniac est l'espèce capable de capter un ion hydrogène H^+ : $NH_3 + H^+ = NH_4^+$.

L'ammoniac NH_3 est une **base** au sens de Brönsted : il capte un ion H^+ pour donner son acide conjugué NH_4^+.

COMPRENDRE
Un couple s'écrit toujours acide/base : l'espèce de droite est la base. On la reconnaît aussi à sa formule, qui compte un H^+ de moins que celle de l'acide.

2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'ammoniac dissous $NH_3(aq)$ et l'eau.

L'ammoniac est une base : l'eau joue le rôle d'acide (couple H_2O/HO^-) et lui cède un ion H^+.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$$

PIÈGE
Écrire H_3O^+ dans les produits : face à une base, l'eau est un acide et donne HO^-. Vérifier aussi la conservation des charges : $0 = (+1) + (-1)$.

3 Donner la valeur de la constante d'acidité K_a du couple NH_4^+/NH_3. Rappeler la relation la liant, à l'équilibre, aux concentrations des espèces.

Données utiles $pK_a = 9{,}2$; $pK_a = -\log K_a$

$pK_a = -\log K_a$ donc $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-9{,}2} = 6{,}3 \times 10^{-10}$.

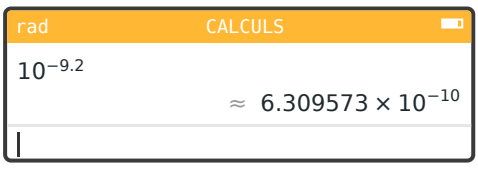
K_a est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau, $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$:

$$K_a = \frac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq} \times c^\circ} = 6{,}3 \times 10^{-10}, \text{ avec } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Utiliser l'équation de la question 2 : sa constante d'équilibre n'est pas K_a. Le K_a correspond toujours à la réaction de l'acide du couple, ici NH_4^+, avec l'eau.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : le pK_a est donné avec un seul chiffre après la virgule. K_a n'a pas d'unité, d'où la concentration standard c° au dénominateur.

À LA CALCULATRICE



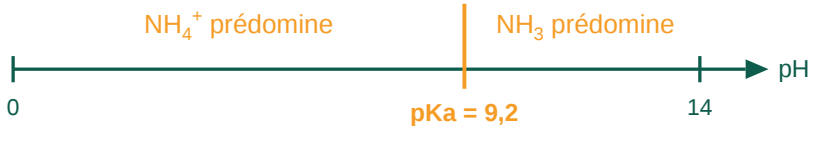
4 Tracer le diagramme de prédominance du couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$.

Données utiles $pK_a = 9{,}2$

Si $pH < pK_a$, l'acide NH_4^+ prédomine ; si $pH > pK_a$, la base NH_3 prédomine ; si $pH = pK_a$, $[NH_4^+] = [NH_3]$.

NH_4^+ prédomine pour $pH < 9{,}2$ et NH_3 prédomine pour $pH > 9{,}2$ (diagramme ci-contre).

MÉTHODE
Axe gradué en pH, frontière au pK_a, acide à gauche (milieu acide), base à droite. Indiquer la valeur de la frontière et le nom de l'axe.



4 · Diagramme de prédominance du couple NH_4^+/NH_3

5 Expliquer comment retrouver le $\mathrm{p}K_a$ du couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$ à partir du diagramme de distribution de la figure 1.

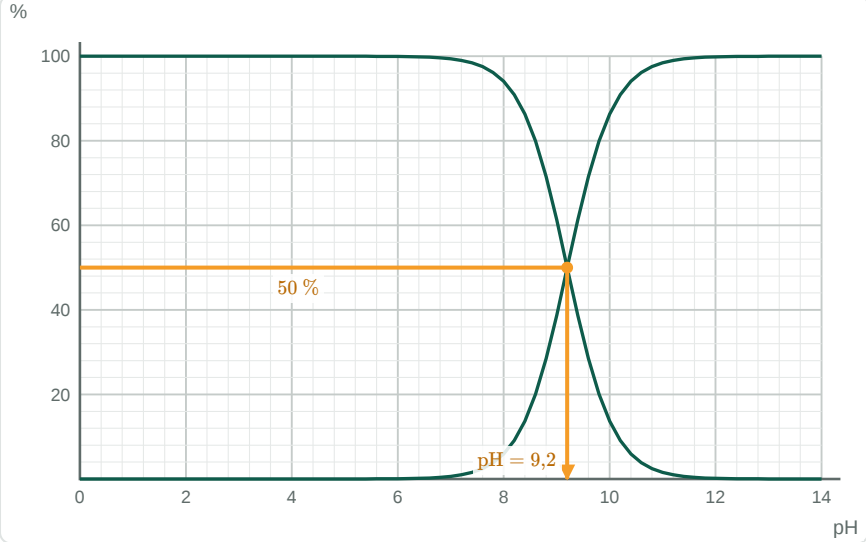
D'après la relation de la question 3 : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4^+}]}$.

Au point d'intersection des deux courbes, les deux espèces sont chacune à 50 % : $[\mathrm{NH_3}] = [\mathrm{NH_4^+}]$, donc $\log 1 = 0$ et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$.

On lit l'abscisse de ce point sur la figure 1 : $\mathrm{pH} \approx 9{,}2$.

Le $\mathrm{p}K_a$ est l'abscisse du point d'intersection des deux courbes : $\mathrm{p}K_a \approx 9{,}2$, en accord avec la donnée.

PIÈGE
Se contenter de « on lit 9,2 » : la question demande d'expliquer. Il faut dire pourquoi l'intersection donne le $\mathrm{p}K_a$ (concentrations égales).



5 · Figure 1 du sujet : courbe décroissante $\mathrm{NH_4^+}$, courbe croissante $\mathrm{NH_3}$; lecture à l'intersection

6 À partir de la donnée de l'étiquette, montrer que la concentration en quantité de matière de l'ammoniac dans la solution commerciale est de l'ordre de $7{,}4\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Données utiles titre massique $w = 13\ \% = 0{,}13$; $d = 0{,}97$; $M(\mathrm{NH_3}) = 17{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $\rho_{\mathrm{eau}} = 1{,}0\times10^3\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$

Masse volumique de la solution : $\rho = d\times\rho_{\mathrm{eau}} = 0{,}97\times1{,}0\times10^3 = 9{,}7\times10^2\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$.

Un litre de solution a une masse de 970 g et contient une masse d'ammoniac $m = w\times\rho\times V$, soit une quantité $n = \dfrac{m}{M}$. D'où :

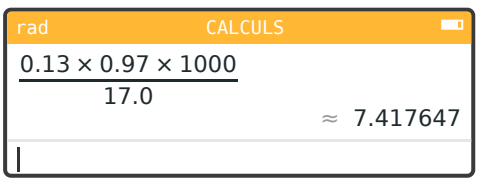
$$C = \frac{n}{V} = \frac{w\times d\times\rho_{\mathrm{eau}}}{M(\mathrm{NH_3})} = \frac{0{,}13\times0{,}97\times1{,}0\times10^3}{17{,}0}$$

$C = 7{,}4\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: c'est bien la valeur attendue.

PIÈGE
Prendre 13 % de 1000 g : un litre de cette solution pèse 970 g, pas 1 kg. La densité sert justement à passer du volume à la masse de solution.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme le titre (13 %) et la densité (0,97). La masse volumique de l'eau n'est pas rappelée dans l'énoncé : elle est à connaître.

À LA CALCULATRICE



7 À partir des résultats expérimentaux, déterminer le pH de la solution S_d, l'espèce du couple prédominante au début puis à la fin du titrage, et en déduire l'équation de la réaction support du titrage.

Données utiles figure 2 ; $\mathrm{p}K_a = 9{,}2$; diagramme de prédominance (Q4)

pH de S_d. C'est le pH avant tout ajout d'acide : pour $V_A = 0$, on lit $\mathrm{pH} = 11{,}0$.

Espèces prédominantes. Au début, $\mathrm{pH} = 11{,}0 > \mathrm{p}K_a$: l'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ prédomine. À la fin ($V_A \approx 25$ mL), $\mathrm{pH} \approx 2 < \mathrm{p}K_a$: l'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine.

Réaction. Au cours du titrage, la base $\mathrm{NH_3}$ a donc été transformée en son acide conjugué $\mathrm{NH_4^+}$: elle a capté l'ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$ apporté par la solution titrante (couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$).

$$\mathrm{NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Les ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. La flèche simple rappelle qu'une réaction support de titrage doit être totale.

8 Définir l'équivalence du titrage et déterminer le volume équivalent V_E de ce titrage.

Données utiles figure 2 (courbe de la dérivée $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V_A}$)

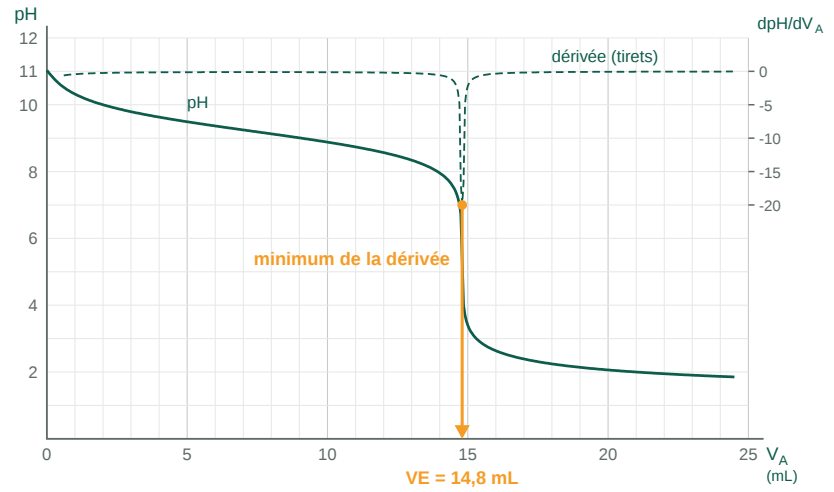
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : le réactif titré $\mathrm{NH_3}$ et le réactif titrant $\mathrm{H_3O^+}$ sont tous deux entièrement consommés.

L'équivalence correspond au saut de pH, repéré par l'extremum (ici le minimum) de la courbe dérivée. On lit son abscisse sur la figure 2 :

$$V_E = 14{,}8\ \mathrm{mL}$$

PIÈGE
Lire 15 mL par facilité : une petite division vaut $0{,}2$ mL et le pic de la dérivée est une division avant 15. Cette lecture conditionne les questions 9 à 11.

MÉTHODE
Sans courbe dérivée, on utilise la méthode des tangentes parallèles sur la courbe de pH. Les deux méthodes donnent le même volume.



8 · Allure de la figure 2 du sujet : le minimum de la dérivée repère l'équivalence

9 Déterminer la valeur de la concentration C_d en ammoniac dans la solution S_d.

Données utiles $C_A = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_d = 10{,}0$ mL ; $V_E = 14{,}8$ mL (Q8)

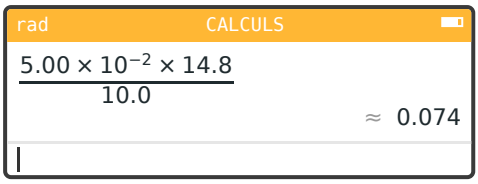
À l'équivalence, d'après l'équation du titrage (coefficients 1 et 1) : $n(\mathrm{NH_3})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}}$, soit $C_d \times V_d = C_A \times V_E$.

$$C_d = \frac{C_A \times V_E}{V_d} = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 14{,}8}{10{,}0}$$

$$C_d = 7{,}40 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL : seul leur rapport intervient. Trois chiffres significatifs, comme chacune des trois données.

À LA CALCULATRICE



10 Déterminer la valeur de l'incertitude-type $u(C)$ sur la concentration en ammoniac de la solution S_0 commerciale. Écrire le résultat de la mesure de cette concentration C avec son incertitude.

Données utiles $u(V_E) = u(V_d) = 0{,}2$ mL ; $u(C_A) = 0{,}02 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 14{,}8$ mL (Q8) ; C_d (Q9) ; S_d est 100 fois moins concentrée que S_0

Concentration de la solution commerciale : $C = 100 \times C_d = 100 \times 7{,}40 \times 10^{-2} = 7{,}40$ mol · L^{-1}.

Incertitude relative :

$$\frac{u(C)}{C} = \frac{u(C_d)}{C_d} = \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{14{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{10{,}0}\right)^2} = 0{,}024$$

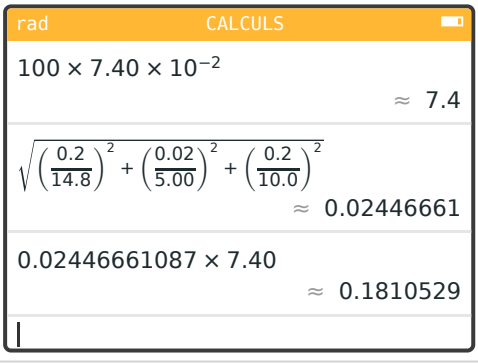
$u(C) = 0{,}024 \times 7{,}40 = 0{,}18$ mol · L^{-1}, arrondie par excès à un chiffre significatif : $u(C) = 0{,}2$ mol · L^{-1}.

$u(C) = 0{,}2$ mol · L^{-1} et $C = (7{,}4 \pm 0{,}2)$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Garder $C = 7{,}40$ avec $u(C) = 0{,}2$: le résultat s'arrête au même rang décimal que l'incertitude, ici le dixième.

COMPRENDRE
Pour C_A, les puissances de dix se simplifient dans le rapport $u(C_A)/C_A$. Le terme dominant est celui de V_d (2 %) : c'est le prélèvement de 10,0 mL qui limite la précision.

À LA CALCULATRICE



11 Confronter la valeur de la concentration déterminée expérimentalement avec l'indication de l'étiquette de la bouteille. Commenter.

Données utiles $C_{\text{étiquette}} = 7{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q6) ; $C = 7{,}40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $u(C) = 0{,}2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q10)

On compare l'écart entre les deux valeurs à l'incertitude-type :

$$\frac{|C - C_{\text{étiquette}}|}{u(C)} = \frac{|7{,}40 - 7{,}42|}{0{,}2} = 0{,}1$$

Ce quotient est très inférieur à 2 : la valeur de l'étiquette appartient largement à l'intervalle $[7{,}2\ ;\ 7{,}6] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Commentaire : l'incertitude relative du titrage, environ 2,4 %, reste faible ; on pourrait la réduire en prélevant un volume V_d plus grand ou avec une verrerie plus précise.

Le résultat du titrage, $C = (7{,}4 \pm 0{,}2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est compatible avec l'indication « 13 % » de l'étiquette.

COMPRENDRE

On peut aussi comparer les titres : $w = \dfrac{C \times M}{d \times \rho_{\text{eau}}} = 0{,}13$, soit 13 % comme sur l'étiquette.
Un quotient inférieur à 2 est le critère usuel de compatibilité.

À LA CALCULATRICE

