Exercice 1 : Une solution pour éloigner les frelons ?

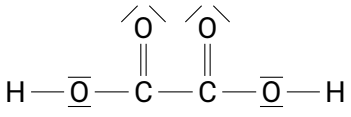
6,5 points

Partie A : première hypothèse, l'acide oxalique est un diacide fort

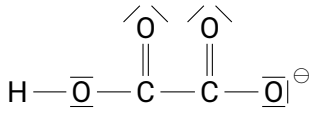
1) D'après Brönsted, on appelle acide toute espèce susceptible de **libérer un proton** H^+.

La formule de l'acide oxalique montre deux fonctions acide carboxylique – COOH, chacune porteuse d'un hydrogène fixé sur un oxygène. La molécule dispose donc de deux protons libérables : c'est ce qui lui vaut le qualificatif de **diacide**.

2) **a.** Sur les schémas ci-dessous, les traits dessinés autour des oxygènes figurent leurs paires d'électrons non partagées : deux pour chaque oxygène de la molécule ; dans l'ion, l'oxygène déprotoné en possède trois et porte la charge $\ominus$.



acide oxalique $H_2C_2O_4$



ion hydrogénooxalate $HC_2O_4^-$

Vérification par le décompte : un carbone apporte 4 électrons externes, un oxygène 6 et un hydrogène 1, soit au total $2 \times 4 + 4 \times 6 + 2 \times 1 = 34$ électrons, c'est-à-dire 17 paires : 9 liaisons (en comptant chaque double liaison pour deux) et 8 paires libres. On pouvait aussi représenter l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$, dont les deux oxygènes déprotonés portent chacun trois paires libres et une charge négative.

b. Chaque hydrogène est fixé sur un oxygène. L'oxygène attire nettement plus les électrons que l'hydrogène (écart de $3{,}44 - 2{,}20 = 1{,}24$) : les électrons de la liaison O – H sont déplacés vers l'oxygène, qui prend une charge partielle δ^-, tandis que l'hydrogène, appauvri, prend une charge partielle δ^+. Quand la liaison se casse, les deux électrons restent sur l'oxygène et l'hydrogène s'en va sous forme de proton H^+ : ces hydrogènes sont donc acides (une liaison C – H, presque pas polarisée, n'aurait pas ce comportement).

3) L'acide oxalique perd ses protons l'un après l'autre, ce qui donne les couples $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ puis $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$.

L'ion hydrogénooxalate $HC_2O_4^-$ intervient deux fois : il joue le rôle de base vis-à-vis de $H_2C_2O_4$ et celui d'acide vis-à-vis de $C_2O_4^{2-}$. Une telle espèce est dite **amphotère**.

4) Dans ce modèle, chaque molécule AH_2 cède ses deux protons à l'eau et la réaction est complète, d'où la flèche simple :

$$AH_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow A^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

5) Raisonnons sur un volume V de solution, qui contient au départ $n_0 = C_0\,V$ d'acide oxalique ; l'eau, solvant, est très largement en excès. La réaction étant complète, tout l'acide disparaît, et l'équation indique que chaque mole d'AH_2 libère deux moles d'ions oxonium :

$$n(H_3O^+) = 2\,n_0 = 2\,C_0\,V$$

En divisant par le volume :

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{n(\mathrm{H_3O^+})}{V} = 2\,C_0 = 2 \times 2{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} = \boxed{4{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}$$

6) Le pH se déduit de la concentration en ions oxonium rapportée à c° :

$$\mathrm{pH_{th}} = -\log\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ} = -\log(4{,}00 \times 10^{-2}) = \boxed{1{,}40}$$

La mesure donne $1{,}79$, soit presque 0,4 unité de plus. Or un pH plus élevé correspond à une solution plus pauvre en ions oxonium : $10^{-1{,}79} \approx 1{,}6 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$, environ 2,5 fois moins que les $4{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ prévus. Les deux protons ne sont pas tous libérés : il faut **rejeter le modèle du diacide fort**.

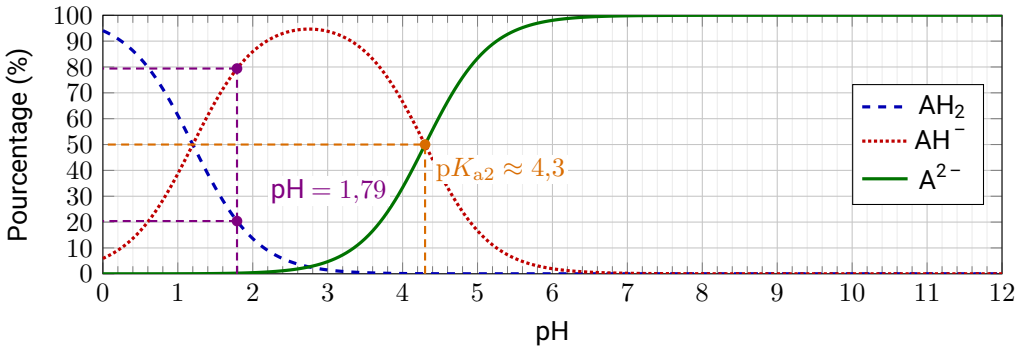
Partie B : deuxième hypothèse, l'acide oxalique se comporte comme un monoacide faible

7) Dans le second couple, c'est $\mathrm{AH^-}$ qui donne un proton à l'eau ; l'échange est limité, d'où la double flèche :

$$\mathrm{AH^-(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)}$$

8) La constante d'acidité de ce couple s'écrit $K_{a2} = \dfrac{[\mathrm{A^{2-}}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{AH^-}]_{éq}\,c^\circ}$. Lorsque $\mathrm{A^{2-}}$ et $\mathrm{AH^-}$ sont en concentrations égales, elles se simplifient : $K_{a2} = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}/c^\circ$, c'est-à-dire $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a2}$. Sur la figure 1, l'égalité des deux pourcentages correspond au croisement des courbes de $\mathrm{AH^-}$ et de $\mathrm{A^{2-}}$ (repère orange ci-dessous) :

$\boxed{\mathrm{p}K_{a2} \approx 4{,}3}$ (lecture acceptée entre 4,2 et 4,4)



9) La verticale tracée à $\mathrm{pH} = 1{,}79$ (en violet) coupe la courbe de $\mathrm{AH_2}$ vers $20\,\%$ et celle de $\mathrm{AH^-}$ vers $80\,\%$; la courbe de $\mathrm{A^{2-}}$ y est encore à $0\,\%$ (lectures à $\pm 5\,\%$ près, total $100\,\%$).

Dans cette solution, l'acide oxalique ne libère donc que son premier proton : la deuxième acidité ne joue aucun rôle, et tout se passe comme pour un **monoacide**.

10) Pour la réaction de la première acidité, K_{a1} est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre,

dans lequel le solvant ne figure pas :

$$\boxed{K_{a1} = \frac{[AH^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH_2]_{éq} \times c^\circ}}$$

11) Notons $n_0 = C_0\,V$ la quantité d'acide introduite dans un volume V, et x l'avancement à l'équilibre. D'après l'équation, il s'est formé x mol d'ions AH^- et autant d'ions H_3O^+ (ceux qui proviennent de l'eau elle-même sont négligés), et il reste $n_0 - x$ mol d'AH_2. En concentrations :

$$[AH^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{x}{V} = h \qquad [AH_2]_{éq} = \frac{n_0 - x}{V} = C_0 - h$$

Avec $c^\circ = 1\,\text{mol·L}^{-1}$, l'expression de la question 10 devient $K_{a1} = \dfrac{h^2}{C_0 - h}$, d'où $K_{a1}\,(C_0 - h) = h^2$. En regroupant tous les termes dans un même membre, on obtient bien l'équation annoncée :

$$\boxed{h^2 + K_{a1}\,h - K_{a1}\,C_0 = 0}$$

12) Le pK_a est l'opposé du logarithme décimal de K_a ; on retrouve donc K_{a1} en élevant 10 à la puissance $-pK_{a1}$, ce que Python écrit avec l'opérateur `**` :

```
Ka1 = 10**(-pKa1)
```

13) Le pH calculé ($1{,}8$, arrondi à deux décimales par `round`) et le pH mesuré ($1{,}79$) coïncident : le modèle du monoacide rend compte de la mesure.

Il reste à voir si l'acide est faible. Puisque $h = 1{,}60 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$ est inférieur à $C_0 = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$, une partie seulement de l'acide a réagi :

$$\tau = \frac{x}{x_{max}} = \frac{h}{C_0} = \frac{1{,}60 \times 10^{-2}}{2{,}00 \times 10^{-2}} = \boxed{0{,}80} < 1$$

Seules $80\,\%$ des molécules ont cédé leur proton : la transformation est limitée, ce qui caractérise un **monoacide faible**. Cette proportion rejoint d'ailleurs les $80\,\%$ d'AH^- lus sur la figure 1.

Exercice 2 : La planète Mars à la lunette

8 points

Partie A : observation de Mars avec une lunette astronomique

1) La lentille L_1, tournée vers Mars, reçoit la lumière en premier : c'est l'**objectif** (c'est aussi la lentille de plus grande distance focale). La lentille L_2, contre laquelle on place l'œil, est l'**oculaire**.

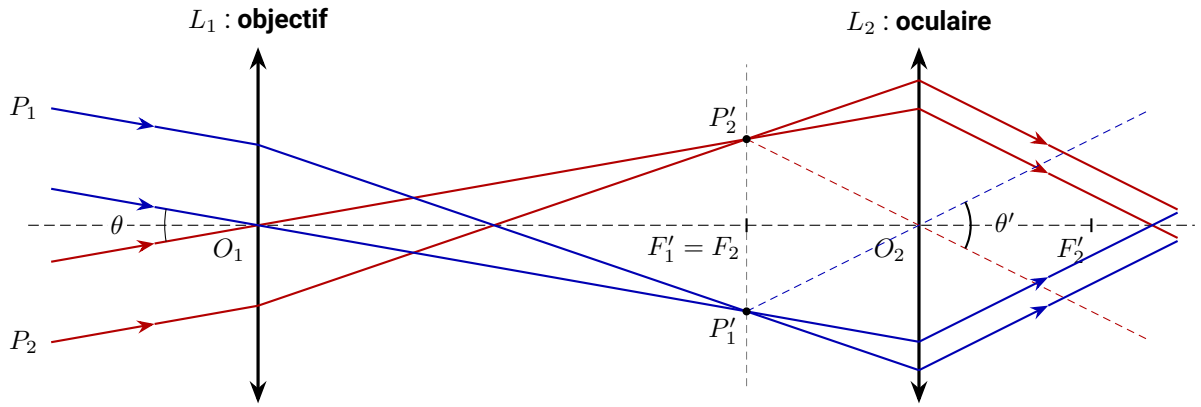
2) Suivons un faisceau venu d'un point de Mars. Il arrive sur l'objectif en rayons parallèles, et l'objectif le fait converger en un point de son plan focal image. Pour qu'il ressorte de l'oculaire de nouveau en rayons parallèles, ce point doit appartenir aussi au plan focal objet de l'oculaire : les deux plans focaux coïncident, et le foyer objet F_2 est **confondu** avec le foyer image F_1'.

C'est la propriété d'une lunette **afocale** : un objet très éloigné (à l'infini) en donne une image elle-même rejetée à l'infini, que l'œil regarde sans effort d'accommodation.

Placement : F_2 est situé à la distance f'_2 en avant de O_2, à l'opposé de F'_2 ; c'est le repère déjà tracé sur l'axe, où l'on écrit $F'_1 = F_2$.

3) Construction (figure ci-dessous), en trois étapes :

- faisceau de P_1 : son rayon central, qui atteint O_1, traverse l'objectif en ligne droite jusqu'au plan focal ; le point d'arrivée est l'image P'_1, et le second rayon du même faisceau, réfracté par L_1, y aboutit aussi. Même chose pour P_2, qui donne P'_2 ;
- on trace en tirets la droite (P'_1O_2) : un rayon partant de P'_1 et passant par O_2 traverserait l'oculaire sans déviation. Comme P'_1 appartient au plan focal objet de L_2, tous les rayons qui en partent sortent parallèles à cette droite. Même construction avec P'_2 ;
- l'angle que font entre elles les directions des deux faisceaux de sortie est θ'.



4) On note $h' = P'_1P'_2$ la taille de l'image intermédiaire, située dans le plan focal commun ($F'_1 = F_2$). Les angles étant petits, $\tan\theta \approx \theta$ et $\tan\theta' \approx \theta'$ (en radian) :

- depuis O_1, l'image h', placée à la distance f'_1, est vue sous l'angle θ : $\theta \approx \dfrac{h'}{f'_1}$;
- depuis O_2, la même image, placée à la distance f'_2, est vue sous l'angle θ' : $\theta' \approx \dfrac{h'}{f'_2}$.

Le grossissement est défini par $G_{\text{lunette}} = \dfrac{\theta'}{\theta}$, donc

$$G_{\text{lunette}} = \frac{h'/f'_2}{h'/f'_1} = \boxed{\frac{f'_1}{f'_2}}$$

5) $G_{\text{lunette}} = \dfrac{f'_1}{f'_2} = \dfrac{1\,200\,\text{mm}}{25\,\text{mm}} = \boxed{48}$ (sans unité : rapport de deux longueurs).

6) Deux détails vus sous un angle plus petit que le pouvoir séparateur ε se confondent pour l'œil. Ici $\theta = 5{,}6 \times 10^{-5}\,\text{rad}$ est environ cinq fois plus petit que $\varepsilon = 2{,}9 \times 10^{-4}\,\text{rad}$: les bords P_1 et P_2 de la planète ne sont pas distingués, et Mars se réduit à **un point brillant**.

7) Avec la lunette, l'angle apparent est multiplié par le grossissement :

$$\theta' = G_{\text{lunette}} \times \theta = 48 \times 5{,}6 \times 10^{-5}\,\text{rad} = \boxed{2{,}7 \times 10^{-3}\,\text{rad}}$$

Cette fois, θ' dépasse largement ε (environ neuf fois) : les deux bords sont distingués, et l'observateur perçoit la planète comme **un petit disque**.

Partie B : détermination de la masse de Mars

8) **Bilan.** Système étudié : Déimos, de masse m, dans le référentiel marsocentrique, supposé galiléen. Une seule action s'exerce : l'attraction de Mars, force dirigée vers le centre de Mars et de valeur $F = \dfrac{G\,m\,M_\text{M}}{r_\text{MD}^2}$.

Loi. D'après la deuxième loi de Newton, $m\,\vec{a} = \vec{F}$: l'accélération de Déimos est orientée vers le centre de Mars et vaut $a = \dfrac{G\,M_\text{M}}{r_\text{MD}^2}$.

Projection sur les axes de Frenet (tangentielle $\vec{u_T}$, normale $\vec{u_N}$ orientée vers Mars), l'orbite étant un cercle de rayon r_MD :

- composante tangentielle : $a_T = \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$, la valeur de la vitesse est constante ;
- composante normale : $a_N = \dfrac{v^2}{r_\text{MD}} = \dfrac{G\,M_\text{M}}{r_\text{MD}^2}$, donc $v^2 = \dfrac{G\,M_\text{M}}{r_\text{MD}}$.

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{G\,M_\text{M}}{r_\text{MD}}}}$$

9) Troisième loi de Kepler : pour tous les satellites d'un même astre attracteur, ici Mars, le carré de la période de révolution divisé par le cube du rayon de l'orbite (ou du demi-grand axe) donne la même valeur :

$$\boxed{\frac{T_\text{Phobos}^2}{r_\text{Phobos}^3} = \frac{T_\text{Déimos}^2}{r_\text{Déimos}^3} = \text{constante}}$$

10) Sur une orbite circulaire parcourue à vitesse constante, la longueur $2\pi\,r_\text{MD}$ est couverte pendant une période T : $v = \dfrac{2\pi\,r_\text{MD}}{T}$.

On égale cette expression à celle de la question 8 et l'on prend le carré des deux membres : $\dfrac{4\pi^2\,r_\text{MD}^2}{T^2} = \dfrac{G\,M_\text{M}}{r_\text{MD}}$. En multipliant les deux membres par $\dfrac{T^2}{r_\text{MD}^3}$:

$$\boxed{\frac{T^2}{r_\text{MD}^3} = \frac{4\pi^2}{G\,M_\text{M}}}$$

Le second membre ne fait intervenir que la masse de Mars : il prend la même valeur pour Phobos et pour Déimos. C'est la troisième loi de Kepler, avec constante $= \dfrac{4\pi^2}{G\,M_\text{M}}$.

11) On isole la masse de Mars : $M_\text{M} = \dfrac{4\pi^2\,r_\text{MD}^3}{G\,T^2}$.

Conversions en unités SI : $T = 30 \times 3600 + 18 \times 60 = 109\,080\,\text{s}$; $r_\text{MD} = 2{,}346 \times 10^4\,\text{km} =$

$2{,}346 \times 10^7\,\text{m}$.

$$M_\text{M} = \frac{4\pi^2 \times (2{,}346 \times 10^7\,\text{m})^3}{6{,}67 \times 10^{-11}\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} \times (109\,080\,\text{s})^2} = \boxed{6{,}42 \times 10^{23}\,\text{kg}}$$

Comparaison avec la Terre : $\dfrac{M_\text{M}}{M_\text{T}} = \dfrac{6{,}42 \times 10^{23}}{5{,}97 \times 10^{24}} \approx 0{,}108$, soit environ un dixième de la masse de la Terre. Le résultat est **cohérent** avec l'énoncé.

Exercice 3 : Miroir, mon beau miroir

5,5 points

Partie A : un télescope du VLT

1) Seule une onde peut être diffractée : la figure observée prouve que la lumière se comporte comme une onde (caractère **ondulatoire**).

2) Un faisceau qui franchit une ouverture étroite ne garde pas sa direction : il s'élargit et éclaire une zone plus grande que l'ombre géométrique de l'ouverture, sans que sa longueur d'onde change. L'élargissement, dont l'angle est de l'ordre de λ/a, est d'autant plus fort que l'ouverture est petite devant la longueur d'onde.

3) Sur le document 1, la tache centrale obtenue avec l'ouverture a_1 est environ deux fois plus large que celle obtenue avec a_2 ($d_{\text{Airy},1} > d_{\text{Airy},2}$) : la lumière est plus diffractée par l'ouverture 1. Or, pour une même longueur d'onde, la diffraction est d'autant plus marquée que l'ouverture est petite. L'ouverture 1 est donc la plus petite :

$$\boxed{a_1 = 0{,}10\,\text{mm} \quad \text{et} \quad a_2 = 0{,}20\,\text{mm}}$$

4) Un observateur terrestre voit ces deux objets sous l'angle $\theta = \dfrac{d}{D_\text{T-L}}$. Le VLT les distingue si cet angle atteint au moins θ_min :

$$\frac{d}{D_\text{T-L}} \geqslant \frac{1{,}22\,\lambda}{a} \quad \Longleftrightarrow \quad d \geqslant \frac{1{,}22\,\lambda\,D_\text{T-L}}{a}$$

La donnée qui manque est la longueur d'onde λ. Le télescope travaille en lumière visible (de $400\,\text{nm}$ à $800\,\text{nm}$ environ) ; prenons par exemple $\lambda = 500\,\text{nm}$, vers le milieu de ce domaine. La plus petite distance séparable vaut alors

$$d_\text{min} = \frac{1{,}22 \times 500 \times 10^{-9}\,\text{m} \times 3{,}8 \times 10^8\,\text{m}}{8{,}2\,\text{m}} \approx \boxed{28\,\text{m}}$$

Toute longueur d'onde visible justifiée est acceptée : le résultat va de $23\,\text{m}$ ($400\,\text{nm}$) à $45\,\text{m}$ ($800\,\text{nm}$). Sur la Lune, un télescope du VLT sépare donc des détails de quelques dizaines de mètres.

Partie B : entretien des miroirs du VLT

5) L'aluminium perd des électrons (oxydation) : $Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$ $(\times 2)$.

Les ions oxonium en gagnent (réduction) : $2\,H_3O^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g) + 2\,H_2O(l)$ $(\times 3)$. Pour que les électrons perdus par l'aluminium soient exactement ceux que gagnent les ions H_3O^+, on prend deux fois la première demi-équation et trois fois la seconde (6 électrons échangés) ; leur somme donne :

$$2\,Al(s) + 6\,H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Bilan des charges : $+6$ dans chaque membre.

6) Le dépôt forme une couche mince d'aire $S = 53\,m^2$ et d'épaisseur $e = 100\,nm = 1{,}00 \times 10^{-7}\,m$; son volume est le produit de l'aire par l'épaisseur :

$$V_{Al} = S\,e = 53\,m^2 \times 1{,}00 \times 10^{-7}\,m = \boxed{5{,}3 \times 10^{-6}\,m^3}$$

La quantité de matière s'obtient en divisant la masse de la couche, $\rho_{Al} V_{Al}$, par la masse molaire :

$$n_{Al} = \frac{\rho_{Al}\,V_{Al}}{M(Al)} = \frac{2{,}7 \times 10^6\,g{\cdot}m^{-3} \times 5{,}3 \times 10^{-6}\,m^3}{27\,g{\cdot}mol^{-1}} = \boxed{0{,}53\,mol}$$

C'est la valeur annoncée ; elle correspond à environ $14\,g$ d'aluminium seulement pour tout le miroir.

7) Prenons $V = 1{,}0\,L$ de solution. Sa masse volumique est $\rho_{sol} = 1{,}174 \times 1{,}0 \times 10^3\,g{\cdot}L^{-1} = 1\,174\,g{\cdot}L^{-1}$: ce litre pèse $1\,174\,g$.

Le chlorure d'hydrogène en représente $35\,\%$: $m_{HCl} = 0{,}35 \times 1\,174\,g \approx 411\,g$ (valeur non arrondie gardée pour la suite).

Quantité de matière : $n_{HCl} = \dfrac{m_{HCl}}{M} = \dfrac{410{,}9\,g}{36{,}46\,g{\cdot}mol^{-1}} = 11{,}3\,mol$, contenue dans un litre, d'où

$$C_a = \frac{n_{HCl}}{V} \approx \boxed{11\,mol{\cdot}L^{-1}} \quad (11{,}3\,mol{\cdot}L^{-1} \text{ avant arrondi})$$

8) Équation d'état du gaz parfait : $pV = nRT$, donc le volume molaire vaut $V_m = \dfrac{V}{n} = \dfrac{RT}{p}$, avec T en kelvin et p en pascal :

$$V_m = \frac{8{,}314\,J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1} \times (15 + 273{,}15)\,K}{750 \times 10^2\,Pa} = 3{,}19 \times 10^{-2}\,m^3{\cdot}mol^{-1} = \boxed{31{,}9\,L{\cdot}mol^{-1}}$$

C'est plus que dans les conditions usuelles ($24\,L{\cdot}mol^{-1}$ environ) : à $2\,635\,m$ d'altitude, la pression est plus faible.

9) Toute la couche étant éliminée, l'aluminium est entièrement consommé (l'acide est en excès). D'après les nombres stœchiométriques de l'équation, $\dfrac{n_{H_2}}{3} = \dfrac{n_{Al}}{2}$, donc $n_{H_2} = \dfrac{3}{2} \times 0{,}53\,mol = 0{,}795\,mol$ (valeur non arrondie gardée), puis :

$$V_{H_2} = n_{H_2} \times V_m = 0{,}795\,mol \times 31{,}9\,L{\cdot}mol^{-1} \approx \boxed{25\,L}$$