Exercice 1 : Teneur en cuivre d'une solution bleue

5 points

1) Volume à prélever. Lors d'une dilution, la quantité d'ions cuivre(II) prélevée dans la solution mère se retrouve entière dans la fiole : $c_\text{m}\,V_0 = c_4\,V_\text{fiole}$. Le facteur de dilution vaut

$$F = \frac{c_\text{m}}{c_4} = \frac{0{,}200\ \text{mol·L}^{-1}}{0{,}040\ \text{mol·L}^{-1}} = 5{,}0 \qquad \text{donc} \qquad V_0 = \frac{V_\text{fiole}}{F} = \frac{50{,}0\ \text{mL}}{5{,}0} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{V_0 = 10{,}0\ \text{mL}}$$

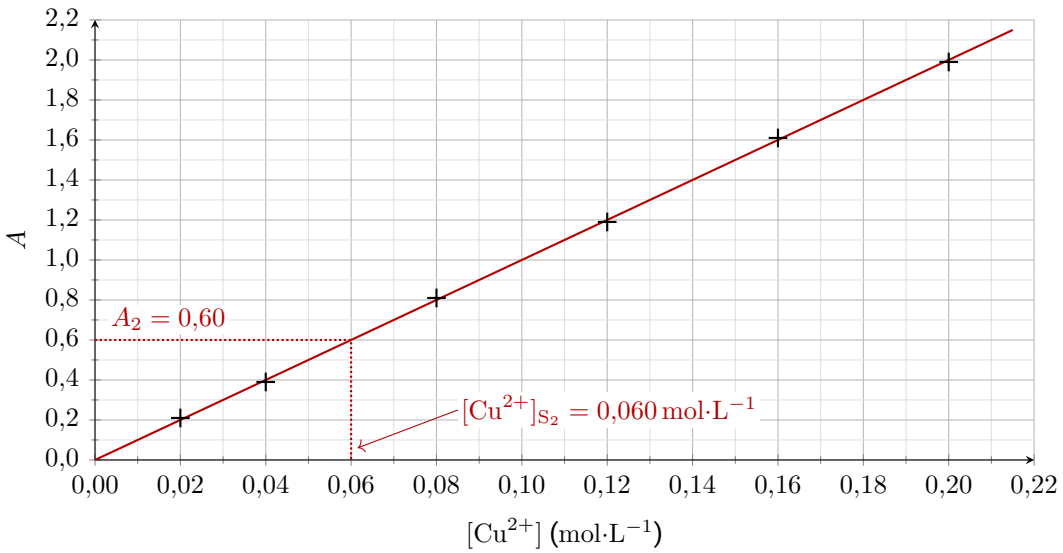
Verrerie. Pipette jaugée de $10{,}0\ \text{mL}$ et fiole jaugée de $50{,}0\ \text{mL}$ (verrerie de précision ; les éprouvettes ne conviennent pas).

Protocole.

- Verser un peu de solution mère dans un bécher propre et sec (on ne pipette jamais dans le flacon).
- Rincer la pipette jaugée avec cette solution, puis prélever exactement $10{,}0\ \text{mL}$ de solution mère (bas du ménisque sur le trait).
- Vider la pipette dans la fiole jaugée de $50{,}0\ \text{mL}$.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers environ, boucher et agiter pour mélanger.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée (à la pissette puis au compte-gouttes), boucher et retourner plusieurs fois la fiole pour homogénéiser.

2) C'est le « blanc ». Le solvant et la cuve ne sont pas parfaitement transparents : régler l'appareil à zéro avec de l'eau distillée soustrait leur part d'absorption. Les mesures suivantes ne traduisent plus que l'absorption due aux ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

3) Les points se répartissent sur une droite passant par l'origine :



L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration : $A = k\,[\text{Cu}^{2+}]$, avec un coefficient directeur $k \approx \dfrac{2{,}00}{0{,}200\ \text{mol·L}^{-1}} = 10{,}0\ \text{L·mol}^{-1}$. **La loi de Beer-Lambert est vérifiée** sur tout le domaine étudié (de 0,020 à $0{,}200\ \text{mol·L}^{-1}$).

4) Sur la droite d'étalonnage, l'abscisse du point d'ordonnée $A_2 = 0{,}60$ est

$$\boxed{[Cu^{2+}]_{S_2} = 0{,}060\,\text{mol·L}^{-1}}$$ (lecture acceptée de 0,058 à $0{,}062\,\text{mol·L}^{-1}$).

On peut aussi calculer $[Cu^{2+}]_{S_2} = \dfrac{A_2}{k} = \dfrac{0{,}60}{10{,}0\,\text{L·mol}^{-1}} = 0{,}060\,\text{mol·L}^{-1}$.

S_2 est la solution S_1 diluée : $10{,}0\,\text{mL}$ de S_1 ont donné $50{,}0\,\text{mL}$ de S_2. La quantité de matière d'ions Cu^{2+} ne change pas pendant la dilution : $[Cu^{2+}]_{S_1} \times 10{,}0\,\text{mL} = [Cu^{2+}]_{S_2} \times 50{,}0\,\text{mL}$, d'où

$$[Cu^{2+}]_{S_1} = [Cu^{2+}]_{S_2} \times \frac{50{,}0\,\text{mL}}{10{,}0\,\text{mL}} = 5{,}0 \times 0{,}060\,\text{mol·L}^{-1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{[Cu^{2+}]_{S_1} = 0{,}30\,\text{mol·L}^{-1}}$$

(de 0,29 à $0{,}31\,\text{mol·L}^{-1}$ selon la lecture). La dilution était nécessaire : S_1 sort du domaine de la gamme d'étalonnage.

5) Quantité de matière de solide dissous :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{7{,}49\,\text{g}}{249{,}6\,\text{g·mol}^{-1}} = 3{,}001 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$ (valeur non arrondie gardée).

Chaque entité $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ libère un ion Cu^{2+} en se dissolvant :

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O\,(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + {SO_4}^{2-}(aq) + 5\,H_2O\,(l)$$

donc $n(Cu^{2+}) = n$ et

$$[Cu^{2+}]_{\text{prép}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M\,V} = \frac{3{,}001 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{0{,}1000\,\text{L}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{[Cu^{2+}]_{\text{prép}} = 0{,}300\,\text{mol·L}^{-1}}$$

6) La concentration obtenue par la mesure d'absorbance ($0{,}30\,\text{mol·L}^{-1}$) est la même que celle attendue d'après la préparation, à la précision de la lecture graphique près. **Le dosage par spectrophotométrie est validé.**

7) **Argument favorable** : la solution ne contient qu'un seul soluté ionique, le sulfate de cuivre(II). Sa conductivité ne dépend donc que de la concentration en ions Cu^{2+} (et ${SO_4}^{2-}$ qui les accompagnent), et, en solution suffisamment diluée, elle lui est proportionnelle d'après la loi de Kohlrausch : on peut tracer une droite d'étalonnage $\sigma = f([Cu^{2+}])$.

8) **Argument défavorable** : la loi de Kohlrausch ne s'applique qu'à des solutions diluées, de concentration inférieure à environ $1 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$. Toutes les solutions de la gamme (de 0,020 à $0{,}200\,\text{mol·L}^{-1}$) et la solution S_1 ($0{,}30\,\text{mol·L}^{-1}$) sont trop concentrées : la conductivité n'y serait plus proportionnelle à la concentration. Il faudrait diluer davantage les étalons et la solution à doser.

Exercice 2 : Le vinaigre à la cuisine

6 points

Partie A : Une odeur de poisson

1) Selon Brønsted, une base est une espèce chimique capable de capter un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$.

2) La triméthylamine (base) capte un ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'eau, qui joue ici le rôle d'acide (couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$). La réaction n'étant pas totale, on utilise une double flèche :

$$\boxed{\mathrm{(CH_3)_3N\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+\,(aq) + HO^-\,(aq)}}$$

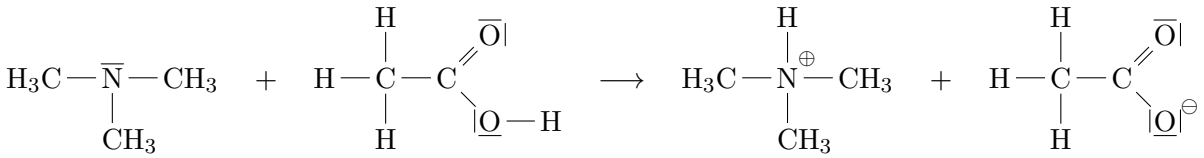
3) Le pH donne accès à la concentration en ions oxonium : $\mathrm{pH} = -\log \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH}}$.

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 1\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 10^{-2{,}8} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}6 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}$$

4) Au cours de la réaction, l'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3CO_2H}$ cède un ion $\mathrm{H^+}$ que capte la triméthylamine $\mathrm{(CH_3)_3N}$: il y a échange d'un ion hydrogène entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, c'est une réaction acide-base. Les couples sont

$\boxed{\mathrm{CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-}}$ et $\boxed{\mathrm{(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N}}$

5) Schémas de Lewis complétés (doublets non liants représentés par des tirets) :



- Dans la triméthylamine, l'azote (5 électrons de valence, colonne de N) forme trois liaisons et porte un doublet non liant. C'est sur ce doublet que vient se fixer l'ion $\mathrm{H^+}$: dans l'ion triméthylammonium, l'azote forme quatre liaisons, n'a plus de doublet non liant et porte une charge $+$.
- Chaque atome d'oxygène (6 électrons de valence) engagé dans deux liaisons porte deux doublets non liants. L'oxygène qui a perdu son $\mathrm{H^+}$ dans l'ion éthanoate ne forme plus qu'une liaison : il porte trois doublets non liants et une charge $-$.

6) Le vinaigre ne « couvre » pas l'odeur : il la supprime par une transformation chimique. L'acide éthanoïque réagit avec la triméthylamine, espèce odorante, et la transforme en ion triméthylammonium, inodore (réaction acide-base de la question 4). La molécule responsable de l'odeur disparaît.

Partie B : Un ballon qui se gonfle tout seul

7) Quantité d'hydrogénocarbonate de sodium :

$$n(\mathrm{NaHCO_3}) = \frac{m}{M(\mathrm{NaHCO_3})} = \frac{6{,}3\,\mathrm{g}}{84{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 7{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Quantité de dioxyde de carbone : l'acide éthanoïque est en excès, donc $\mathrm{NaHCO_3}$ est entièrement consommé ; d'après l'équation (nombres stœchiométriques 1 et 1), $n(\mathrm{CO_2}) = n(\mathrm{NaHCO_3}) = 7{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

Volume : d'après l'équation d'état du gaz parfait, $p\,V = n\,R\,T$, avec $p = 1\,013\,\mathrm{hPa} = 1{,}013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$ et $T = 25 + 273{,}15 = 298{,}15\,\mathrm{K}$:

$$V = \frac{n(\mathrm{CO_2})\,RT}{p} = \frac{7{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \times 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} \times 298{,}15\,\mathrm{K}}{1{,}013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}} = 1{,}84 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$$

$$\boxed{V \approx 1{,}8\,\mathrm{L}}$$

(on rappelle que $1\,\mathrm{m^3} = 1\,000\,\mathrm{L}$).

8) Explications possibles (une suffit) :

- la levure chimique n'est pas de l'hydrogénocarbonate de sodium pur : elle contient d'autres constituants (amidon, acide alimentaire…), la quantité de $\mathrm{NaHCO_3}$ est donc inférieure à $7{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$;
- le dioxyde de carbone est soluble dans l'eau : une partie reste dissoute dans le vinaigre au lieu de passer dans le ballon ;
- une partie de la poudre est restée collée dans le ballon et n'a pas réagi ;
- le gaz dans le ballon tendu est à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, ce qui réduit son volume.

9) Une espèce amphotère est une espèce qui se comporte comme un acide dans un couple et comme une base dans un autre couple : elle peut céder ou capter un ion $\mathrm{H^+}$. L'ion hydrogénocarbonate est

- la base du couple $\boxed{\mathrm{CO_2, H_2O / HCO_3^-}}$ (l'acide est parfois écrit $\mathrm{H_2CO_3}$) ;
- l'acide du couple $\boxed{\mathrm{HCO_3^- / CO_3^{2-}}}$.

Exercice 3 : Contrôler un tamis avec un laser

3,5 points

1) Seules les ondes subissent la diffraction : la figure obtenue prouve que la lumière se comporte comme une onde (**nature ondulatoire** de la lumière).

2) Il faut une ouverture étroite : l'étalement du faisceau est maximal pour une ouverture de taille a voisine de λ, et la figure reste nette tant que a vaut au plus une centaine de longueurs d'onde : $a \lesssim 100\,\lambda = 100 \times 635 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} \approx 6 \times 10^{-5}\,\mathrm{m}$ (une soixantaine de micromètres).

3) Dans l'espace, l'onde se reproduit identique à elle-même tous les λ : c'est la **longueur d'onde**, exprimée en mètre (m). Dans le temps, elle se reproduit au bout de chaque durée T : c'est la **période**, exprimée en seconde (s).

4) Pendant une durée T, la lumière avance de λ : $\lambda = c \times T$. La fréquence étant l'inverse de la

période, $\nu = \dfrac{1}{T} = \dfrac{c}{\lambda}$.

$$\nu = \frac{3{,}00 \times 10^{8}\,\text{m·s}^{-1}}{635 \times 10^{-9}\,\text{m}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\nu = 4{,}72 \times 10^{14}\,\text{Hz}}$$

5) Le rayon qui va du tamis au bord de la tache, l'axe du faisceau et l'écran forment un triangle rectangle : la demi-largeur $\dfrac{L}{2}$ est opposée à θ, la distance D lui est adjacente.

$$\tan\theta = \frac{L/2}{D} = \frac{L}{2D}$$

L'angle est petit et exprimé en radian : on peut confondre $\tan\theta$ et θ, ce qui donne $\boxed{\theta = \dfrac{L}{2D}}$.

6) Dans le cas d'une fente fine de largeur a : $\boxed{\theta = \dfrac{\lambda}{a}}$ (angle en radian ; λ et a exprimés avec la même unité).

7) Les deux expressions de θ sont égales : $\dfrac{\lambda}{a} = \dfrac{L}{2D}$, d'où $a = \dfrac{2\,\lambda\,D}{L}$.

$$a = \frac{2 \times 635 \times 10^{-9}\,\text{m} \times 1{,}80\,\text{m}}{3{,}81 \times 10^{-2}\,\text{m}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{a = 6{,}00 \times 10^{-5}\,\text{m} = 60{,}0\,\mu\text{m}}$$

La distance laser-tamis ($50\,\text{cm}$) ne sert pas dans ce calcul. On vérifie que $a \approx 95\,\lambda$: la diffraction est bien observable (question 2).

Exercice 4 : Une émission de radio en ligne

5,5 points

1) Le niveau d'intensité sonore est défini par $L = 10\log\dfrac{I}{I_0}$, donc $I = I_0 \times 10^{L/10}$.

$$I_{\text{moy}} = 1{,}0 \times 10^{-12}\,\text{W·m}^{-2} \times 10^{60/10} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{I_{\text{moy}} = 1{,}0 \times 10^{-6}\,\text{W·m}^{-2}}$$

2) La puissance de la voix se répartit uniformément sur une sphère de rayon $R = 0{,}40\,\text{m}$: $I_{\text{moy}} = \dfrac{P_{\text{moy}}}{4\pi R^2}$, donc $P_{\text{moy}} = I_{\text{moy}} \times 4\pi R^2$.

$$P_{\text{moy}} = 1{,}0 \times 10^{-6}\,\text{W·m}^{-2} \times 4\pi \times (0{,}40\,\text{m})^2 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{P_{\text{moy}} = 2{,}0 \times 10^{-6}\,\text{W}}$$

3) À la distance $R' = 5{,}0\,\text{km} = 5{,}0 \times 10^{3}\,\text{m}$ de l'avion :

$$I_{\text{avion}} = \frac{P}{4\pi R'^2} = \frac{2{,}0 \times 10^{5}\,\text{W}}{4\pi \times (5{,}0 \times 10^{3}\,\text{m})^2} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{I_{\text{avion}} = 6{,}4 \times 10^{-4}\,\text{W·m}^{-2}}$$

$$L_{\text{avion}} = 10\log\frac{I_{\text{avion}}}{I_0} = 10\log\frac{6{,}37 \times 10^{-4}\,\text{W·m}^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-12}\,\text{W·m}^{-2}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{L_{\text{avion}} = 88\,\text{dB}}$$

(calcul fait avec la valeur non arrondie de I_{avion}).

4) C'est une **atténuation par absorption** : en traversant la vitre, l'onde sonore lui cède une partie de son énergie. Elle ne dépend pas de la distance à la source, contrairement à l'atténuation géométrique due à la dilution de la puissance sur des sphères de plus en plus grandes.

5) L'atténuation de la vitre est la différence des niveaux sonores avant et après la vitre : $A = L_{\text{avion}} - L_{\text{transmis}}$, donc

$$L_{\text{transmis}} = L_{\text{avion}} - A = 88\,\text{dB} - 24\,\text{dB} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{L_{\text{transmis}} = 64\,\text{dB}}$$

Ce niveau est supérieur à celui de la voix de l'animateur ($L_{\text{moy}} = 60\,\text{dB}$) : le bruit de l'avion domine la voix, **le décollage gêne l'émission**.

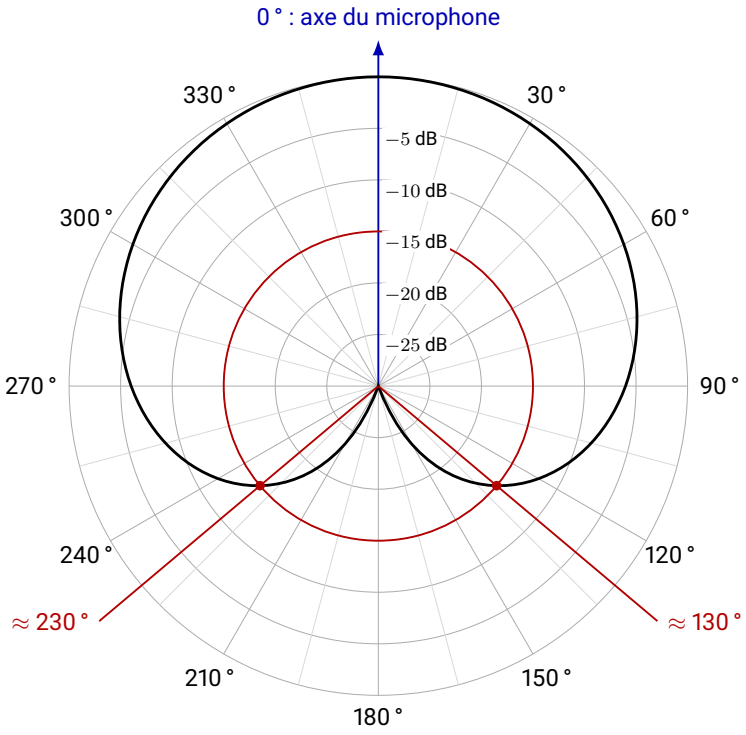
6) La vitre divise l'intensité par $k = \dfrac{I_{\text{avion}}}{I_{\text{transmis}}}$. Avec $I = I_0 \times 10^{L/10}$:

$$k = \frac{I_0 \times 10^{L_{\text{avion}}/10}}{I_0 \times 10^{L_{\text{transmis}}/10}} = 10^{(L_{\text{avion}} - L_{\text{transmis}})/10} = 10^{A/10} = 10^{24/10} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{k \approx 2{,}5 \times 10^2}$$

(on peut aussi calculer $I_{\text{transmis}} = I_0 \times 10^{6{,}4} = 2{,}5 \times 10^{-6}\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, puis le rapport des intensités ; une baisse de $10\,\text{dB}$ divise l'intensité par 10, une baisse de $24\,\text{dB}$ la divise par environ 250).

7) Sans directivité, les conversations arrivent au microphone avec un niveau de $45\,\text{dB}$. Pour que le niveau capté reste sous $30\,\text{dB}$, le microphone doit les atténuer d'au moins $45 - 30 = 15\,\text{dB}$.

Sur le diagramme, on repère le cercle $-15\,\text{dB}$: la courbe est à l'intérieur de ce cercle (atténuation supérieure à $15\,\text{dB}$) pour des angles compris entre environ $130°$ et $230°$.



Les techniciens peuvent converser sans gêner l'émission s'ils se trouvent dans les directions comprises entre $\boxed{130°}$ et $230°$ environ (à $5°$ près), soit derrière le microphone.