Exercice 1 : Une terre colorante tient-elle sa promesse ?

5 points

Partie A : La gamme de solutions étalons

1) D'après l'équation de dissolution, une mole de solide dissous apporte une mole d'ions $\mathrm{Fe^{3+}}$. La quantité d'ions fer(III) contenue dans S_0 est :

$$n = \frac{C_0\,V_0}{M(\mathrm{Fe})} = \frac{40{,}0\times10^{-3}\times0{,}5000}{55{,}8} = 3{,}58\times10^{-4}\,\mathrm{mol}$$

Masse molaire du soluté (l'eau de cristallisation compte) : $M = 55{,}8 + 3\times35{,}5 + 6\times(2\times1{,}0+16{,}0) = 270{,}3\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.

Masse à peser, en gardant n non arrondi : $m = n\times M = 3{,}584\times10^{-4}\times270{,}3$, soit $\boxed{m = 9{,}69\times10^{-2}\,\mathrm{g} = 96{,}9\,\mathrm{mg}}$.

2) La dilution conserve la masse de soluté : tout le fer(III) prélevé se retrouve dans la fiole, d'où $C_0\,V_5 = C_5\,V_\mathrm{f}$, avec $V_\mathrm{f} = 50{,}0\,\mathrm{mL}$.

$$V_5 = \frac{C_5\,V_\mathrm{f}}{C_0} = \frac{4{,}00\times50{,}0}{40{,}0} \quad\Rightarrow\quad \boxed{V_5 = 5{,}00\,\mathrm{mL}}$$

Matériel : on verse un peu de S_0 dans un bécher, on en prélève $5{,}00\,\mathrm{mL}$ avec une **pipette jaugée** (et une propipette), que l'on introduit dans une **fiole jaugée**, ici de $50{,}0\,\mathrm{mL}$; les $2{,}0\,\mathrm{mL}$ de thiocyanate se mesurent à la pipette graduée. Un étalonnage n'est fiable que si les C_i sont connues précisément, d'où le choix de la verrerie jaugée.

3) Le maximum d'absorbance est atteint vers $\lambda \approx 465\,\mathrm{nm}$ (lecture acceptée entre 460 et $470\,\mathrm{nm}$), dans le domaine du bleu (435-$480\,\mathrm{nm}$) : les solutions absorbent surtout le bleu. On voit la teinte complémentaire de celle qui est absorbée ; sur l'étoile, elle lui fait face : les solutions sont jaunes (jaune orangé).

4) On se place au sommet du spectre, $\boxed{\lambda_0 \approx 465\,\mathrm{nm}}$: les absorbances mesurées y sont les plus grandes, donc l'incertitude relative est la plus faible ; de plus, au sommet du spectre, un petit défaut de réglage de la longueur d'onde change peu l'absorbance.

Partie B : La droite d'étalonnage

5) D'après la loi de Beer-Lambert, pour des solutions peu concentrées, A et la concentration de l'espèce colorée varient dans les mêmes proportions. Ici, aux incertitudes de mesure près, les cinq points se répartissent le long d'une droite issue de l'origine : A est bien proportionnelle à C, en accord avec la loi.

6) On obtient k à partir de la droite moyenne tracée depuis l'origine entre les points. Avec le point S_5, situé sur la droite :

$$k = \frac{A_5}{C_5} = \frac{0{,}420}{4{,}00} \quad\Rightarrow\quad \boxed{k = 0{,}105\,\mathrm{L{\cdot}mg^{-1}}}$$

Une régression linéaire passant par l'origine sur les cinq points donne la même valeur ; toute

valeur entre $0{,}103$ et $0{,}107\,\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ est acceptée.

Partie C : L'analyse de la terre colorante

7) Sans dilution, la concentration serait multipliée par dix : l'absorbance (de l'ordre de 2,8) sortirait largement de la gamme étalon (absorbances de $0{,}084$ à $0{,}420$), là où la proportionnalité n'a pas été vérifiée et où l'on ne peut plus compter sur la loi de Beer-Lambert. On dilue pour ramener la concentration à l'intérieur de l'intervalle couvert par les étalons.

8) Pour l'échantillon dilué, la loi de Beer-Lambert donne $C = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}282}{0{,}105} = 2{,}69\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

S a été diluée dix fois : $C_S = 10\,C$, soit $\boxed{C_S = 26{,}9\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}$, valeur proche de $27\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

9) La totalité du fer de l'échantillon est passée dans la solution S ($250{,}0\,\text{mL}$) ; le volume d'acide utilisé ne compte pas. Masse d'ions fer(III) : $m_{\text{Fe}} = C_S\,V_S = 26{,}86 \times 0{,}2500 = 6{,}71\,\text{mg}$.

Quantité de matière : $n_{\text{Fe}^{3+}} = \dfrac{m_{\text{Fe}}}{M(\text{Fe})} = \dfrac{6{,}714 \times 10^{-3}}{55{,}8} = 1{,}20 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

Chaque entité Fe_2O_3 libère deux ions Fe^{3+} : $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \dfrac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{2} = 6{,}02 \times 10^{-5}\,\text{mol}$.

Masse molaire de l'oxyde, $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \times 55{,}8 + 3 \times 16{,}0 = 159{,}6\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 9{,}60 \times 10^{-3}\,\text{g} = 9{,}60\,\text{mg}$.

Teneur, calculée avec les valeurs non arrondies :

$$X_{\text{mes}} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{poudre}}} = \frac{9{,}60}{150{,}0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{X_{\text{mes}} = 0{,}0640 = 6{,}40\,\%}$$

10) Quotient de comparaison :

$$z = \frac{|X_{\text{mes}} - X_{\text{ref}}|}{u(X)} = \frac{|0{,}0640 - 0{,}060|}{1{,}2 \times 10^{-3}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{z \approx 3{,}3}$$

$z > 2$: la teneur mesurée n'est pas en accord avec l'indication du fournisseur. La terre contient plus d'oxyde de fer(III) que les $6{,}0\,\%$ annoncés : l'indication n'est pas confirmée. (Avec k entre $0{,}103$ et $0{,}107$, on trouve z entre $2{,}3$ et $4{,}4$: la conclusion est la même. Si une teneur plausible a été choisie, on juge la cohérence du calcul de z et de la conclusion.)

Exercice 2 : Une toiture en zinc sous la pluie

5 points

Partie A : L'acidité de la pluie

1) L'acide carbonique cède un ion hydrogène H^+ à l'eau ; la réaction n'est pas totale (double flèche) :

$$\boxed{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}$$

2) Par définition du pH, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$ avec $c^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4{,}6}$, soit

$\boxed{[H_3O^+] = 2{,}5 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}}$.

3) Demi-équations : $Zn\,(s) = Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ et $2\,H_3O^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g) + 2\,H_2O\,(l)$. Le zinc cède deux électrons, captés par les ions oxonium (qui sont ici l'oxydant du couple H_3O^+/H_2) : la réaction est un transfert d'électrons, c'est une **réaction d'oxydo-réduction**. Ce n'est pas une réaction acide-base : aucun ion H^+ n'est échangé entre deux couples acide/base.

Partie B : Suivi de la transformation par la mesure d'une pression

4) a. Quantités de matière apportées : $n(Zn)_i = \dfrac{m}{M(Zn)} = \dfrac{0{,}40}{65{,}4} = 6{,}1 \times 10^{-3}\,\text{mol}$; $n(H_3O^+)_i = cV = 0{,}45 \times 60{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

On compare les quantités divisées par les nombres stœchiométriques : $\dfrac{n(Zn)_i}{1} = 6{,}1 \times 10^{-3}\,\text{mol} < \dfrac{n(H_3O^+)_i}{2} = 1{,}35 \times 10^{-2}\,\text{mol}$: le $\boxed{\text{zinc}}$ est le réactif limitant.

b. La transformation étant totale, il ne reste plus de zinc à la fin, donc : $\boxed{x_{max} = 6{,}1 \times 10^{-3}\,\text{mol} = 6{,}1\,\text{mmol}}$.

5) a. Équation d'état du gaz parfait appliquée au dihydrogène, avec la surpression qu'il crée : $(P - P_i)\,V_{gaz} = n(H_2)\,RT$. Comme $n(H_2) = x$:

$$\boxed{x = \frac{(P - P_i)\,V_{gaz}}{RT}}$$

b. À l'état final, $x = x_{max}$ et $P = P_{max}$: $x_{max} = \dfrac{(P_{max} - P_i)\,V_{gaz}}{RT}$. En divisant la première relation par celle-ci, V_{gaz}, R et T, qui ne varient pas, disparaissent :

$$\frac{x}{x_{max}} = \frac{P - P_i}{P_{max} - P_i} \quad \Rightarrow \quad x = x_{max} \times \frac{P - P_i}{P_{max} - P_i}$$

c. À partir de $t \approx 180\,\text{min}$, les points se stabilisent à une valeur constante : la transformation est terminée. Le palier se lit à $x \approx 6{,}1\,\text{mmol}$ (lecture acceptée entre 6,0 et $6{,}2\,\text{mmol}$), en accord avec $x_{max} = 6{,}1\,\text{mmol}$.

d. La pression ne varie plus à la fin du tableau : $P_{max} = 1\,690\,\text{hPa}$. À $t = 30\,\text{min}$, $P = 1\,401\,\text{hPa}$; avec x_{max} non arrondi :

$$x = 6{,}116 \times 10^{-3} \times \frac{1401 - 1010}{1690 - 1010} \quad \Rightarrow \quad \boxed{x = 3{,}5 \times 10^{-3}\,\text{mol} = 3{,}5\,\text{mmol}}$$

Les pressions peuvent rester en hectopascals : seul leur rapport intervient. La figure 2 le confirme : à $30\,\text{min}$, on y lit environ $3{,}5\,\text{mmol}$.

Partie C : Facteurs cinétiques

6) Seule la valeur initiale de $[H_3O^+]$ change d'une expérience à l'autre ; c'est un facteur cinétique : une solution plus concentrée attaque le zinc plus vite, donc, à un même instant, l'avancement y est plus élevé. À $t = 20\,\text{min}$, on lit $x_{(a)} \approx 3{,}3\,\text{mmol} > x_{(b)} \approx 2{,}7\,\text{mmol} > x_{(c)} \approx 1{,}9\,\text{mmol}$ (lectures à $\pm\,0{,}2\,\text{mmol}$). D'où :

$$\boxed{(a) : \text{expérience 2} \quad ; \quad (b) : \text{expérience 3} \quad ; \quad (c) : \text{expérience 1}}$$

(concentrations initiales respectives $0{,}60\,\text{mol·L}^{-1}$, $0{,}45\,\text{mol·L}^{-1}$ et $0{,}30\,\text{mol·L}^{-1}$). La comparaison est légitime puisque l'état final est partout le même : à $0{,}30\,\text{mol·L}^{-1}$ encore, $n(H_3O^+)_i/2 = 9{,}0\,\text{mmol}$ dépasse $6{,}1\,\text{mmol}$, le zinc est toujours le réactif limitant.

7) a. On compare les expériences **4 et 5**, où seule la présentation du métal change. Pour une même masse, la poudre, très divisée, expose à l'acide une aire bien supérieure à celle de quelques morceaux. À $t = 100\,\text{min}$, $x \approx 5{,}8\,\text{mmol}$ avec la poudre contre $x \approx 0{,}6\,\text{mmol}$ avec les morceaux : une aire de contact accrue accélère la transformation.

b. On compare les expériences **5 et 6** (morceaux de même taille, seule la patine diffère). La courbe 6 ne s'écarte presque pas de zéro (moins de $0{,}1\,\text{mmol}$ au bout de $250\,\text{min}$, contre environ $1{,}5\,\text{mmol}$ pour l'expérience 5) : la patine fait écran entre le métal et l'acide, ce qui ralentit énormément la transformation.

8) Plusieurs facteurs se cumulent pour rendre l'attaque du zinc très lente :

- **concentration** : l'eau de pluie contient environ $2{,}5 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}$ d'ions oxonium, plus de dix mille fois moins que les solutions du laboratoire ($0{,}30/2{,}5 \times 10^{-5} \approx 1 \times 10^4$) ;
- **surface de contact** : une toiture est faite de feuilles de métal massif, bien moins divisées qu'une poudre ;
- **patine** : la patine grise, fine couche protectrice qui se forme d'elle-même à l'air humide, isole le métal ;
- (accepté) la **température** extérieure, souvent inférieure à $25\,°\text{C}$, et le contact intermittent avec l'eau (la pluie ruisselle et ne stagne pas).

Exercice 3 : Décollage d'un lanceur lourd

10 points

Partie A : Estimation de la poussée

1) Débit massique total (un moteur principal et deux propulseurs d'appoint) : $D = 240 + 2 \times 1{,}6 \times 10^3 = 3{,}44 \times 10^3\,\text{kg·s}^{-1}$.

Entre les images 1 et 7, $\Delta t = 3{,}50 - 0{,}50 = 3{,}00\,\text{s}$, d'où $m = D\,\Delta t = 3\,440 \times 3{,}00$, soit $\boxed{m = 1{,}0 \times 10^4\,\text{kg}}$ (environ $10\,\text{t}$).

Rapportée à la plus petite masse possible du lanceur : $\dfrac{m}{M} = \dfrac{1{,}03 \times 10^4}{6{,}10 \times 10^5} \approx 0{,}017$, soit $1{,}7\,\%$ au plus. La masse perdue est négligeable : on peut considérer la masse du lanceur comme

constante pendant l'étude.

2) Sur la figure 5, les distances verticales sont proportionnelles aux ordonnées réelles. On mesure à la règle la distance entre l'axe des abscisses ($y = 0$) et le haut de la partie cylindrique du propulseur de gauche (base de son cône) : $3{,}03\,\text{cm}$ sur l'image 1 (qui correspond à $y_1 = 20{,}2\,\text{m}$) et $5{,}55\,\text{cm}$ sur l'image 5. Par proportionnalité :

$$y_5 = y_1 \times \frac{5{,}55}{3{,}03} = 20{,}2 \times \frac{5{,}55}{3{,}03} \quad \Rightarrow \quad \boxed{y_5 \approx 37\,\text{m}}$$

Une mesure au demi-millimètre près donne une valeur entre 36 et $38\,\text{m}$, toutes acceptées. Vérification : la vitesse v_4 du tableau vaut $\dfrac{y_5 - y_3}{t_5 - t_3}$, ce qui donne $y_5 = 25{,}8 + 11{,}2 \times 1{,}00 = 37{,}0\,\text{m}$.

3) a. On approche v_2 par la vitesse moyenne calculée sur l'intervalle $[t_1\,;\,t_3]$, centré sur t_2 :

$$v_2 = \frac{y_3 - y_1}{t_3 - t_1} = \frac{25{,}8 - 20{,}2}{1{,}50 - 0{,}50} \quad \Rightarrow \quad \boxed{v_2 = 5{,}6\,\text{m·s}^{-1}}$$

La figure 6 indique $5{,}6\,\text{m·s}^{-1}$ à $t = 1{,}0\,\text{s}$: les deux valeurs concordent.

b. Sur la figure 6, les points s'organisent selon une droite issue de l'origine : $v_y = k\,t$. Or $a_y = \dfrac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}$: l'accélération est la pente k, qui ne varie pas. Avec l'origine et le point $(3{,}0\,\text{s}\,;\,16{,}7\,\text{m·s}^{-1})$:

$$a_y = \frac{16{,}7 - 0}{3{,}0 - 0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{a \approx 5{,}6\,\text{m·s}^{-2}}$$

(Valeurs entre $5{,}4$ et $5{,}8\,\text{m·s}^{-2}$ acceptées selon les points choisis.)

c. La trajectoire est une droite verticale : le vecteur vitesse garde cette direction, et sa dérivée $\vec{a}$ aussi. La valeur de la vitesse augmente ($a_y > 0$ avec l'axe orienté vers le haut) : $\vec{a}$ a le sens du mouvement. $\vec{a}$ est vertical, orienté vers le haut. Dire seulement que le lanceur monte ne suffit pas : le sens se déduit du fait que sa vitesse croît.

4) On étudie le lanceur (masse M constante) dans le référentiel terrestre, considéré comme galiléen ; l'action de l'air étant négligée, il ne subit que deux forces, $\vec{F}$ et $\vec{P}$. La deuxième loi de Newton s'écrit ici $\vec{F} + \vec{P} = M\,\vec{a}$: la résultante des forces est colinéaire à $\vec{a}$ et de même sens, donc verticale ascendante, ce qui exige $F > P$.

- schéma A : $F = P$, la résultante serait nulle et, d'après le principe d'inertie, le mouvement serait rectiligne uniforme : impossible, la vitesse augmente ;
- schéma B : $F < P$, la résultante pointerait vers le bas, et $\vec{a}$ avec elle : incompatible avec la question 3)c. ;
- schéma C : $F > P$, résultante vers le haut.

Seul le schéma C convient.

5) En projetant cette relation vectorielle sur l'axe Oy (vers le haut) : $F - Mg = Ma_y$, d'où $F = M\,(a_y + g)$.

- $M = 610\,\text{t} = 6{,}10 \times 10^5\,\text{kg}$: $F = 6{,}10 \times 10^5 \times (5{,}6 + 9{,}8) = 9{,}4 \times 10^6\,\text{N}$;

- $M = 630\,\text{t}$: $F = 6{,}30 \times 10^5 \times (5{,}6 + 9{,}8) = 9{,}7 \times 10^6\,\text{N}$.

$\boxed{F \approx 9{,}5 \times 10^6\,\text{N}}$ (entre $9{,}4 \times 10^6$ et $9{,}7 \times 10^6\,\text{N}$, soit 9 400 à $9\,700\,\text{kN}$) : le résultat est dans l'intervalle annoncé (9 300 à $9\,800\,\text{kN}$), il est cohérent.

Rapport des valeurs : $\dfrac{F}{P} = \dfrac{M\,(a_y + g)}{Mg} = \dfrac{15{,}4}{9{,}8} \approx 1{,}6$, indépendant de la masse. Sur le schéma C, on mesure environ $2{,}4\,\text{cm}$ pour $\vec{F}$ et $1{,}5\,\text{cm}$ pour $\vec{P}$: rapport $\approx 1{,}6$, cohérent avec le calcul.

Partie B : Une accélération hors du commun ?

6) a. Par définition, $v_y(t) = \dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}$, d'où $\boxed{v_y(t) = 5{,}6\,t}$ (en m·s^{-1}). C'est une fonction linéaire du temps, de coefficient $5{,}6\,\text{m·s}^{-2}$: sa représentation est une droite passant par l'origine, en accord avec l'alignement des points de la figure 6 et la pente trouvée en 3)b.

b. $a_y(t) = \dfrac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}$, d'où $\boxed{a_y = 5{,}6\,\text{m·s}^{-2}}$. L'accélération est constante et positive : le mouvement est rectiligne uniformément accéléré, comme trouvé en partie A.

c. À $t = 4{,}0\,\text{s}$: $y = 2{,}8 \times 4{,}0^2 + 19{,}5$, soit $\boxed{y = 64\,\text{m}}$; $v_y = 5{,}6 \times 4{,}0$, soit $\boxed{v = 22\,\text{m·s}^{-1}}$; $\boxed{a = 5{,}6\,\text{m·s}^{-2}}$ (constante).

7) Conversion : $100\,\text{km·h}^{-1} = \dfrac{100 \times 10^3}{3600} = 27{,}8\,\text{m·s}^{-1}$. On cherche t tel que $5{,}6\,t = 27{,}8$:

$$t = \frac{27{,}8}{5{,}6} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t \approx 5{,}0\,\text{s}}$$

Le lanceur fait mieux qu'une citadine ($13\,\text{s}$) mais moins bien qu'une voiture de sport ($2{,}8\,\text{s}$). La performance est pourtant remarquable : il s'agit d'un engin de plus de $600\,\text{t}$, quelque quatre cents fois plus lourd qu'une voiture, qui accélère verticalement en luttant contre son propre poids ; il faut pour cela une poussée d'environ $9{,}5 \times 10^6\,\text{N}$.

Partie C : Le vacarme du décollage

8) De $L = 10\log\left(\dfrac{I}{I_0}\right)$, on tire $I = I_0 \times 10^{L/10}$:

$$I = 1{,}0 \times 10^{-12} \times 10^{188/10} = 1{,}0 \times 10^{-12} \times 10^{18{,}8} \quad \Rightarrow \quad \boxed{I = 6{,}3 \times 10^6\,\text{W·m}^{-2}}$$

9) L'atténuation est la diminution du niveau d'intensité sonore : $A = L_1 - L_2 = 188 - 179$, soit $\boxed{A = 9\,\text{dB}}$.

Rapport des intensités : $L_1 - L_2 = 10\log\left(\dfrac{I_1}{I_2}\right)$, donc $\dfrac{I_1}{I_2} = 10^{A/10} = 10^{0{,}9}$, soit $\boxed{\dfrac{I_1}{I_2} \approx 8}$: le rideau d'eau divise l'intensité sonore par 8 environ.

10) La distance entre le microphone et les tuyères n'a pas changé : il ne s'agit pas d'une atténuation géométrique (liée à l'éloignement de la source). Une partie de l'énergie de l'onde est dissipée dans le rideau d'eau, au fil des réflexions sur les gouttelettes : c'est une atténuation par

$\boxed{\text{absorption}}$.

11) Pour que le niveau perçu ne dépasse pas le seuil de danger, il faut $A_{\text{min}} = 116 - 90$, soit $\boxed{A_{\text{min}} = 26\,\text{dB}}$, et cela à toutes les fréquences du bruit, de $250\,\text{Hz}$ à $8\,000\,\text{Hz}$.

Sur ce domaine, le bouchon moulé n'atténue jamais plus de $25\,\text{dB}$ environ : il est insuffisant. Le bouchon en mousse atténue d'au moins $29\,\text{dB}$ (valeur à $250\,\text{Hz}$) : le photographe doit porter des $\boxed{\text{bouchons en mousse}}$. (À $125\,\text{Hz}$, le bouchon en mousse n'atténue que $26\,\text{dB}$, mais cette fréquence n'est pas dans le bruit du lanceur.)

12) Dans le domaine 250-$8\,000\,\text{Hz}$, l'atténuation du bouchon en mousse est la plus faible à $\boxed{250\,\text{Hz}}$, où elle vaut environ $29\,\text{dB}$. Le niveau perçu à cette fréquence est alors $L = 116 - 29$, soit $\boxed{L \approx 87\,\text{dB}}$ (lecture de 28 à $30\,\text{dB}$ acceptée, soit 86 à $88\,\text{dB}$), sous le seuil de danger de $90\,\text{dB}$.