

Baccalauréat Général

Session septembre 2024 – Métropole

Épreuve de Physique-Chimie

Sujet de spécialité n° 1

——
Proposition de corrigé

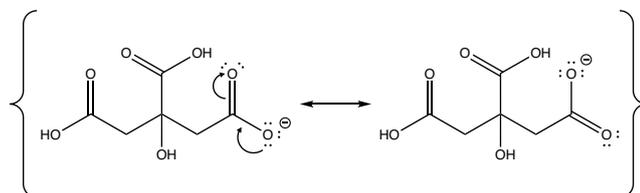
Ce corrigé est composé de 8 pages.

Exercice 1 — L'acide citrique comme produit ménager

1. Étude de quelques propriétés de l'acide citrique

Q1. Les groupes 1 et 2 sont respectivement des groupes acide carboxylique (fonction du même nom) et hydroxyle (fonction alcool). Le premier, comme son nom l'indique, est responsable du caractère acide de la molécule dans l'eau.

On peut s'en convaincre en étudiant la stabilité de la base associée par mésomérie :



Q2. En étudiant le spectre IR de la figure 1, on remarque :

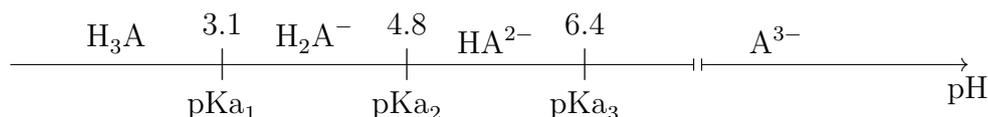
- Une bande forte et fine autour de 1750 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C=O de l'acide carboxylique ;
- Une bande forte et large entre 2800 et 3500 cm^{-1} , attribuable aux liaisons O–H de l'alcool et de l'acide carboxylique.

Le spectre est donc bien compatible avec la structure chimique de l'acide citrique.

Q3. La différence de solubilité s'explique de deux manières : d'un côté, le caractère acide de l'acide citrique qui lui permettra de se solubiliser dans l'eau par réaction acide-base ; de l'autre côté la capacité de ce dernier à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

L'hexane étant un alcane, il ne sera que très peu soluble dans l'eau.

Q4. On remarque sur sa formule topologique que l'acide citrique possède 3 hydrogènes acides, et pourra donc former successivement 3 bases (H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}). On va alors associer chaque espèce à une courbe du diagramme de distribution, en se basant sur le diagramme de prédominance des couples acide-base de l'acide citrique :



On peut donc associer la courbe 1 à H_2A^- , la courbe 2 à HA^{2-} et la courbe 3 à A^{3-} .

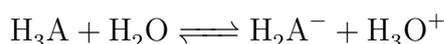
Q5. Par lecture graphique du diagramme de distribution, à $\text{pH} = 2, 3$, la solution est composée de 15 % de H_2A^- et 85 % d'acide citrique.

Q6. La concentration c de la solution étant due aux deux espèces au *pro rata* de leur présence, il vient donc :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}} = 0,85c & = 0,85 \times 2,6 \times 10^{-2} = \underline{2,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ [\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}} = 0,15c & = 0,15 \times 2,6 \times 10^{-2} = \underline{3,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \end{cases}$$

Et on retrouve bien les valeurs données.

Q7. La constante d'acidité d'un couple est définie comme la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau. On étudie donc la réaction :



De constante d'équilibre

$$K^\circ = K_{A1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]c^\circ} \quad (1)$$

Et en passant au logarithme décimal dans (1), il vient :

$$-\text{pKa}_1 = \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]c^\circ} \right) = \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \right) + \log ([\text{H}_3\text{O}^+]) + \log (c^\circ)$$

Et comme $\log (c^\circ) = \log (1) = 0$, on peut écrire :

$$-\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) - \text{pKa}_1 = \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \right) \implies \text{pH} - \text{pKa}_1 = \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \right)$$

Et finalement, par bijectivité de $x \mapsto 10^x$ sur \mathbb{R}_+ , on obtient la relation recherchée :

$$10^{\text{pH} - \text{pKa}_1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \quad (2)$$

Q8. À $\text{pH} = 2,3$, on a alors :

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \stackrel{(2)}{=} 10^{2,3-3,1} = 10^{-0,8} = \underline{0,16}$$

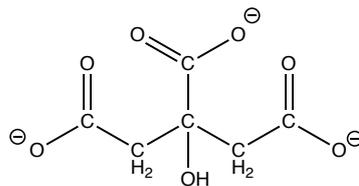
Or, avec les valeurs calculées par lecture graphique, on a :

$$\frac{3,9 \times 10^{-3}}{2,2 \times 10^{-2}} = 0,17 \sim 0,16$$

L'estimation était donc plutôt bonne.

2. Titrage de l'acide citrique

Q9. On représente la formule semi-développée de l'ion A^{3-} :

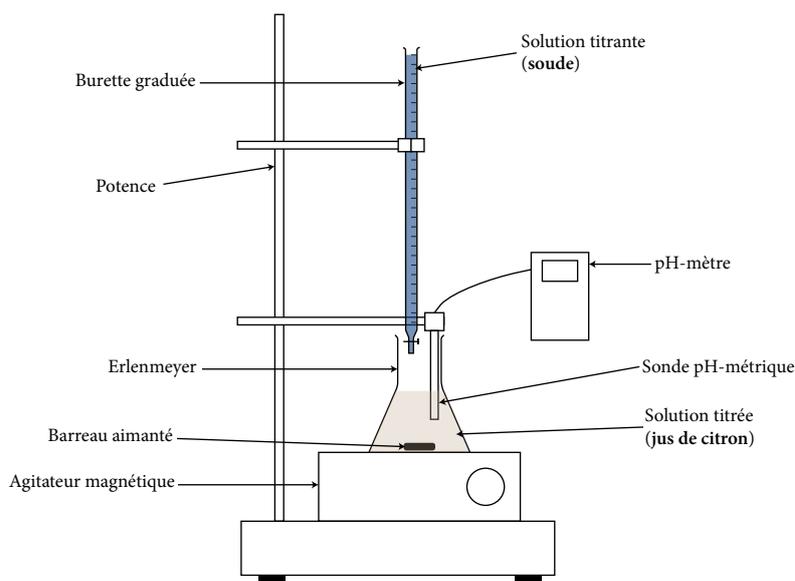


Q10. Pour préparer avec la meilleure précision une solution diluée 10 fois de jus de citron, il faut suivre le mode opératoire suivant :

- Prélever $V_0 = 2,5$ mL de jus de citron filtré avec une pipette jaugée (idéalement une seule de 2,5 mL, au pire avec une de 2 mL et une de 0,5 mL), permettant de mesurer précisément le volume prélevé ;
- Placer le jus de citron prélevé dans une fiole jaugée (meilleure précision de la mesure) de 25 mL ;
- Y rajouter de l'eau distillée jusqu'environ la moitié de la contenance ;
- Boucher et agiter pour homogénéiser la solution ;
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (les yeux à hauteur de jauge, bas du ménisque sur la jauge) ;

— Boucher puis agiter une nouvelle fois pour obtenir une solution homogène.

Q11. On schématise le montage de titrage pH-métrique à la soude :



Q12. À l'équivalence, on lit un pH de l'ordre de 8,5. Le seul indicateur coloré dont la zone de virage est compatible avec cette valeur est la phénolphtaléine, qui se colorera alors en rose à l'approche de l'équivalence.

Q13. On souhaite calculer la masse d'acide citrique présente dans le citron à partir de l'exploitation du titrage.

À l'équivalence, on a :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{A}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{3}$$

Ou, en concentration :

$$c_A V_0 = \frac{c_B V_e}{3} \implies c_A = \frac{c_B V_e}{3V_0}$$

Ou encore, en concentration massique, dans la solution mère :

$$c_{m,A} = 10c_A M \implies \boxed{c_{m,A} = \frac{10c_B V_e M}{3V_0}}$$

D'où,

$$c_{m,A} = \frac{10 \times 2,5 \times 10^{-1} \times 8,5 \times 192,1}{3 \times 25,0} = 54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ce qui signifie que dans un citron, on trouve une masse d'acide citrique :

$$m_{A,c} = 54 \times 46 \times 10^{-3} = \underline{2,5 \text{ g}}$$

Q14. Pour obtenir 23 grammes d'acide citrique, il faut un peu plus de 9 citrons, ce qui est bien conforme à l'indication présente sur l'emballage.

Exercice 2 — La découverte de Neptune

1. Les caractéristiques de Neptune selon les prévisions de Le Verrier

- Q1.** Le soleil occupe l'un des foyers de l'ellipse décrivant l'orbite de la Terre. Ce résultat est énoncé par la première loi de Képler.
- Q2.** Neptune étant plus éloignée du Soleil qu'Uranus, sa période de révolution doit donc très logiquement être supérieure afin de garder constante la valeur du rapport $\frac{T^2}{a^3}$.
- Q3.** On a, d'après la loi des périodes (troisième loi de Képler) :

$$\frac{T^2}{a^3} = \text{cste} \implies \frac{T_{\text{Ref,U}}^2}{a_{\text{Ref,U}}^3} = \frac{T_{\text{Verrier,N}}^2}{a_{\text{Verrier,N}}^3}$$

$$\implies T_{\text{Verrier,N}}^2 = \frac{T_{\text{Ref,U}}^2 \cdot a_{\text{Verrier,N}}^3}{a_{\text{Ref,U}}^3} \implies T_{\text{Verrier,N}} = T_{\text{Ref,U}} \cdot \sqrt{\frac{a_{\text{Verrier,N}}^3}{a_{\text{Ref,U}}^3}}$$

D'où,

$$T_{\text{Verrier,N}} = 84,1 \times \sqrt{\frac{36,2^3}{19,2^3}} = \underline{217 \text{ ans}}$$

- Q4.** On calcule, à partir de la valeur calculée de l'incertitude sur la période, le Z-score :

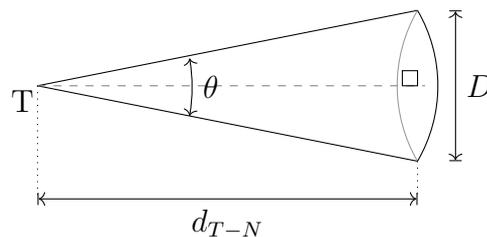
$$Z = \frac{|217 - 165|}{13} = 4$$

La valeur mesurée par Le Verrier reste donc une bonne approximation, sans pour autant être considérée comme particulièrement précise.

- Q5.** Qualitativement, l'orbite prédite admet un demi-grand axe supérieur à la valeur réelle, ce qui est cohérent avec la période calculée supérieure à la valeur réelle.

2. Observation de Neptune

- Q6.** On observe Neptune à l'œil nu depuis la terre, la situation peut donc être schématisée de la façon suivante :



On sait donc que le triangle formé entre la Terre et le centre de la partie visible de Neptune est rectangle, et il vient alors :

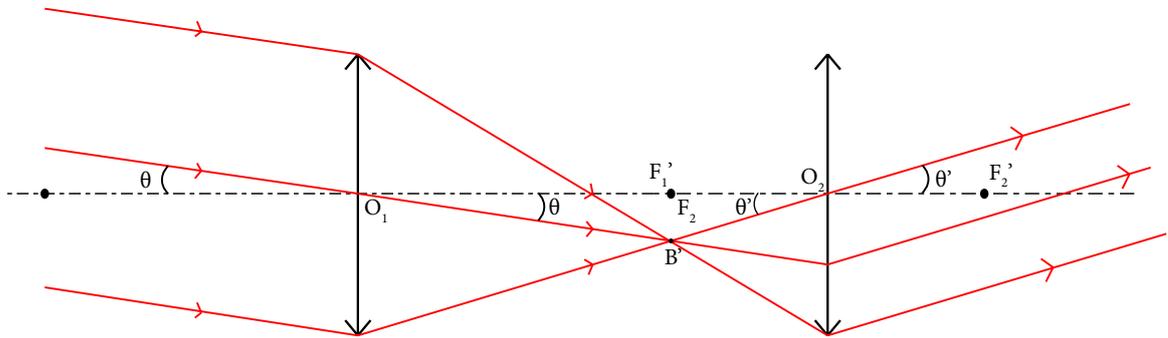
$$\frac{\theta}{2} \sim \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{D}{2d_{T-N}} \implies \theta = \frac{D}{d_{T-N}}$$

D'où, on a bien¹ :

$$\theta = \frac{4,95 \times 10^4}{4,4 \times 10^9} = \underline{1,1 \times 10^{-5} \text{ rad}}$$

1. On constate que l'observateur verra Neptune comme une source ponctuelle.

- Q7.** Sur la figure tracée en annexe, on remarque que le foyer image F'_1 de l'objectif coïncide avec le foyer objet F'_2 de l'oculaire, la lunette est donc bien un système afocal.
- Q8.** On trace la marche des rayons lumineux issus de l'objet B à l'infini lors de leur passage par la lunette astronomique :



- Q9.** On a, d'après le schéma que nous venons de compléter, dans le triangle rectangle O_1F_2B :

$$\theta = \frac{F_2B}{f'_1} \quad (3)$$

Et on a, de la même manière, dans le triangle rectangle O_2F_2B :

$$\theta' = \frac{F_2B}{f'_2} \quad (4)$$

Il vient alors, en injectant (3) et (4) dans l'expression du grossissement :

$$G = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{\frac{F_2B}{f'_2}}{\frac{F_2B}{f'_1}} = \frac{f'_1}{f'_2}$$

Et finalement :

$$\theta' = \theta \frac{f'_1}{f'_2}$$

D'où,

$$\theta' = 1,1 \times 10^{-5} \times \frac{4,27}{28 \times 10^{-3}} = \underline{1,7 \times 10^{-3} \text{ rad}} > 3 \times 10^{-4} \text{ rad}$$

Cette valeur étant supérieure au pouvoir séparateur de l'œil, on peut effectivement distinguer la planète, on ne la voit plus comme objet ponctuel.

Exercice 3 — Étude d'une bouteille isotherme

1. Constitution de la bouteille isotherme et échanges thermiques

- Q1.** Les ressorts et le support en caoutchouc visent à réduire les échanges conductifs entre le vase interne et la bouteille extérieure.
- Q2.** L'intérêt de rendre réfléchissantes les parois est de réduire les échanges thermiques par rayonnement : on maintient le liquide au chaud grâce à la paroi intérieure, mais on peut aussi le maintenir au froid grâce à la paroi extérieure.
- Q3.** Le choix du gaz à très basse pression pour remplir l'espace intermédiaire s'explique par la volonté de réduire les échanges thermiques conducto-convectifs entre le liquide et l'air contenu dans cet espace.

2. Expérience visant à déterminer la capacité thermique du vase interne

- Q4.** Le premier principe de la thermodynamique, appliqué au système S, permet d'écrire :

$$\Delta U_S = Q + W$$

Or, les échanges avec l'extérieur étant négligés, il vient $Q = 0$. De plus, en négligeant le travail, il vient également $W = 0$.

Et finalement, le premier principe devient bien :

$$\boxed{\Delta U_S = 0} \quad (5)$$

- Q5.** On note ΔT_C (resp. ΔT_F) la différence de température $\theta_{\text{eq}} - \theta_{\text{EC}}$ (resp. $\theta_{\text{eq}} - \theta_{\text{EF}}$).

En écrivant la relation qui nous est donnée pour la variation d'énergie interne, et en prenant en compte l'écriture 5 du premier principe de la thermodynamique, il vient :

$$\Delta U_S = 0 = C_{\text{Vase}} \Delta T_F + m_{\text{EF}} c_E \Delta T_F + m_{\text{EC}} c_E \Delta T_C$$

Et il vient donc :

$$C_{\text{Vase}} \Delta T_F = -m_{\text{EF}} \cdot c_E \Delta T_F - m_{\text{EC}} \cdot c_E \Delta T_C \implies C_{\text{Vase}} = \frac{-m_{\text{EC}} \cdot c_E \cdot \Delta T_C}{\Delta T_F} - m_{\text{EF}} \cdot c_E$$

Ou, en repassant aux notations de l'énoncé :

$$\boxed{C_{\text{Vase}} = \frac{m_{\text{EC}} \cdot c_E \cdot (\theta_{\text{EC}} - \theta_{\text{eq}})}{\theta_{\text{eq}} - \theta_{\text{EF}}} - m_{\text{EF}} \cdot c_E}$$

- Q6.** D'où,

$$C_{\text{Vase}} = \frac{0,1 \times 4,18 \times 10^3 \times (60 - 26)}{26 - 15} - 0,3 \times 4,18 \times 10^3 = \underline{38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

- Q7.** En prenant en compte la masse du vase interne, il vient :

$$\boxed{c_{\text{Vase}} = \frac{C_{\text{Vase}}}{m_1} = \frac{38}{0,1} = \underline{380 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Ce qui est une valeur tout à fait cohérente pour un métal, et il est même possible de penser qu'il s'agit d'un alliage à base d'acier inox.

Q8. On a la résistance thermique :

$$R = \frac{\Delta T}{\Phi_{\text{ext}}}$$

Alors il vient :

$$\boxed{\Phi_{\text{ext}} = \frac{\Delta T}{R}} = \frac{26 - 19}{23} = \underline{0,3 \text{ W}}$$

Q9. On a l'énergie échangée pendant la durée de l'expérience :

$$\boxed{Q_{\text{ext}} = \Phi_{\text{ext}} \cdot \Delta t} = 0,3 \times 180 = \underline{54 \text{ J}}$$

Q10. Pendant cette même expérience, la variation d'énergie interne de l'eau chaude introduite dans le vase vaut :

$$\Delta U_{\text{EC}} = 0,1 \times 4,18 \times 10^3 \times (60 - 26) = \underline{1,4 \times 10^4 \text{ J}}$$

On remarque donc que $\Delta U_{\text{EC}} \gg Q_{\text{ext}}$, ce qui permet de valider la pertinence de l'hypothèse 1 consistant à négliger les échanges thermiques avec l'extérieur.

* *
*