

# BACCALAUREAT BLANC PHYSIQUE CHIMIE Série S

Année 2013

Durée de l'épreuve : 3h30

## Enseignement Obligatoire

### **Exercice 1:**

La corrosion des gouttières.....(8 points)

### **Exercice 2:**

L'écholocation chez la chauve-souris.....(7 points)

### **Exercice 3:**

L'eau de Dakin.....(5 points)

## Calculatrice autorisée

Ce sujet comporte 9 pages dont 9 pages d'annexes

## Exercice 1: La corrosion des gouttières

Les trois parties sont indépendantes.

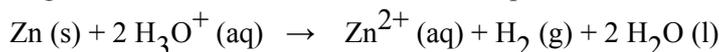
### Document 1 : les pluies acides

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs.

*Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.*

### Document 2 : Données

- Masse molaire atomique du zinc :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$  avec  $P$  la pression du gaz (en pascal Pa),  $V$  le volume occupé par le gaz (en  $\text{m}^3$ ),  $n$  la quantité de matière de gaz (en mol),  $R$  la constante universelle des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T$  la température absolue (en kelvin K) ;
- Couples acide / base :  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^-(\text{aq})$  ;  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
- Le pKa du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  est égal à :  $\text{pKa} = 6,1$ .
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  vaut :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .
- Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



### 1. Suivi cinétique de la transformation

#### Document 3 : suivi cinétique de la réaction

Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté sur la figure 1.

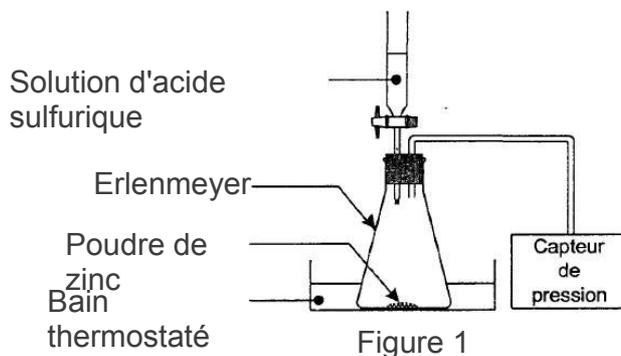
À l'instant de date  $t = 0 \text{ s}$ , on verse rapidement, sur  $0,50 \text{ g}$  de poudre de zinc,  $75,0 \text{ mL}$  de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$

égale à  $0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La pression mesurée à cet instant par le capteur est  $P_i = 1020 \text{ hPa}$ .

La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'ajoute à la pression de l'air initialement présent.

Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression, reportées dans le tableau ci-après :



$t$ (min)	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35
$P$ (hPa)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335
$t$ (min)	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
$P$ (hPa)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

- 1.1. Déterminer les quantités de matières initiales de zinc et d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  introduits dans l'erlenmeyer.
- 1.2. Montrer que la quantité de matière maximale de dihydrogène formé est  $n(\text{H}_2)_{\text{max}} = 7,6 \text{ mmol}$ .

1.3. On considère que le dihydrogène libéré par la réaction est un gaz parfait. À chaque instant la surpression  $(P - P_i)$  est proportionnelle à la quantité  $n(H_2)$  de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume  $V_{\text{gaz}}$  de gaz contenu dans l'erenmeyer :  $(P - P_i)V_{\text{gaz}} = n(H_2)RT$ , où  $P_i$  représente la pression mesurée à la date  $t = 0$  s,  $P$  la pression mesurée par le capteur et  $T$  la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience).

1.3.1. On note  $P_{\text{max}}$  la pression mesurée à l'état final.

Écrire la relation donnant la quantité de matière maximale de dihydrogène  $n(H_2)_{\text{max}}$  en fonction de  $P_{\text{max}}$ ,  $P_i$ ,  $V_{\text{gaz}}$ ,  $R$  et  $T$ .

1.3.2. En déduire la relation donnant  $n(H_2)$  :  $n(H_2) = n(H_2)_{\text{max}} \left( \frac{P - P_i}{P_{\text{max}} - P_i} \right)$

La courbe donnant l'évolution de la quantité de matière de dihydrogène  $n(H_2)$  en fonction du temps est représentée sur la figure 2 en ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE.

1.3.3. Vérifier à l'aide de la courbe la valeur de  $n(H_2)_{\text{max}}$  trouvée au 1.2.

1.3.4. À l'aide du tableau des résultats, déterminer la valeur de  $n(H_2)$  à la date  $t = 50,0$  min.

Vérifier cette valeur sur la courbe.

## 2. Facteurs cinétiques

### Document 4 : Influence de la concentration en ions oxonium

On reprend le montage précédent (figure 1 du document 3) et on réalise les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L <sup>-1</sup>	0,25 mol.L <sup>-1</sup>	0,40 mol.L <sup>-1</sup>

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la figure 3 ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant la quantité de matière de dihydrogène  $n(H_2)$  de la réaction lors des 50 premières minutes.

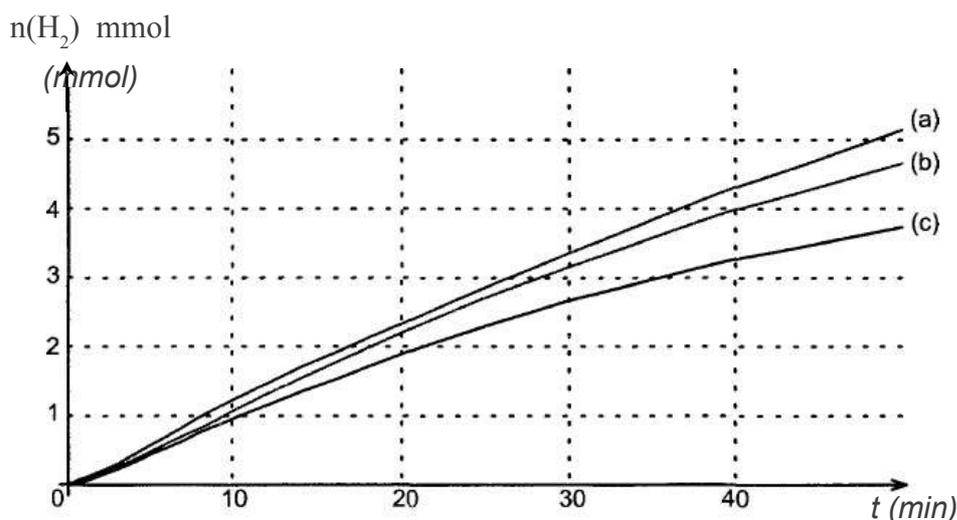


Figure 3

2.1. Associer à chacune des courbes de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

#### Document 4 : Influence de la forme du zinc (division et état de surface)

On reprend le montage de la figure 1 et on réalise trois nouvelles expériences :

- avec de la poudre de zinc ;
- avec de la grenaille de zinc récemment fabriquée ;
- avec de la grenaille de zinc de fabrication ancienne.

	Expérience 4	Expérience 5	Expérience 6
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	grenaille	grenaille de zinc de fabrication ancienne recouverte d'une couche de carbonate de zinc
Volume de la solution d'acide sulfurique versé	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L <sup>-1</sup>	0,50 mol.L <sup>-1</sup>	0,50 mol.L <sup>-1</sup>

On trace les courbes  $n(\text{H}_2) = f(t)$  pour les trois expériences et on obtient la figure 4 :

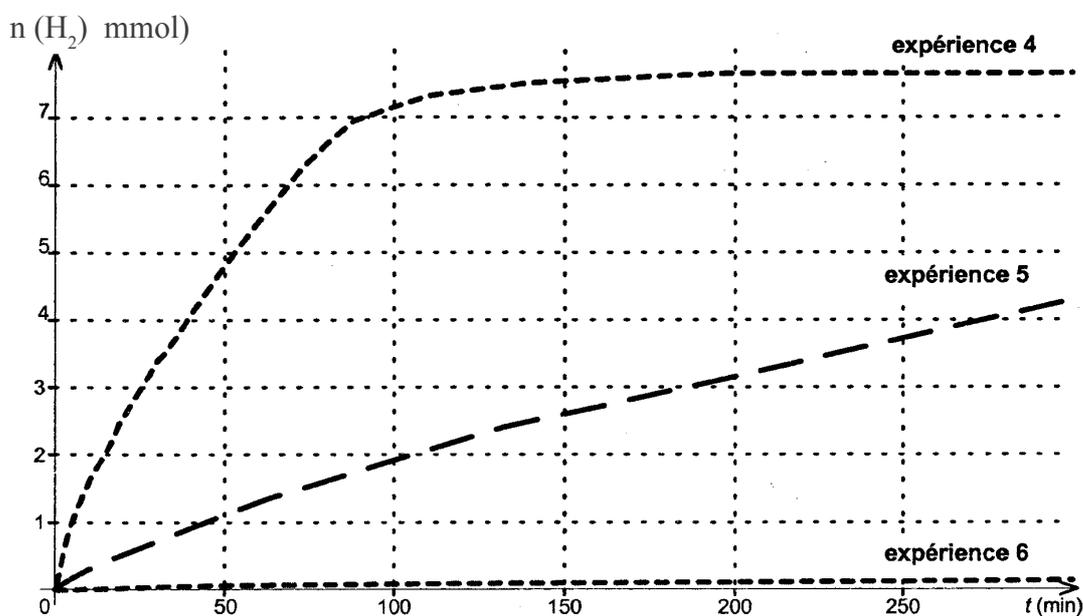


Figure 4

2.2.1. À partir des courbes obtenues lors des expériences 4 et 5, indiquer quelle est l'influence de la surface du zinc en contact avec la solution sur la durée de la réaction.

2.2.2. En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné.

À partir des courbes obtenues, indiquer quelle est l'influence de cette couche de carbonate de zinc sur la durée de la réaction.

### 3. Pluies acides et gouttières

#### Document 5

Les précipitations naturelles et non polluées ont un pH acide. Leur acidité est due au dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau. En France le pH moyen annuel des eaux de pluie est de l'ordre de 5.

La concentration d'un gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à son pourcentage p dans l'air avec lequel il est en contact. Dans le cas du dioxyde de carbone on a :  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = k \cdot p$  avec  $k = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- 3.1. A l'aide du document 2, écrire l'équation de la réaction du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  avec l'eau.
- 3.2. Tracer le diagramme de prédominance du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$  (aq). Quelle forme prédomine à  $\text{pH} = 5,0$  ?
- 3.3. Dans l'eau ayant dissous du dioxyde de carbone, les concentrations des ions présents en solution sont telles que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{HO}^-]$ .
- 3.3.1. Sachant que les eaux de pluie ont un  $\text{pH} = 5,0$  calculer les concentrations molaires des ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et des ions hydroxyde  $[\text{HO}^-]$ .
- 3.3.2. En déduire la valeur de la concentration des ions hydrogénocarbonate  $[\text{HCO}_3^-]$ .
- 3.4.1. Pour un pourcentage de  $\text{CO}_2$   $p = 0,038\%$ , calculer la valeur de la concentration  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  dans une solution aqueuse quand l'équilibre entre le dioxyde de carbone atmosphérique et le dioxyde de carbone dissous est atteint.
- 3.4.2. En utilisant la réponse à la question 3.3.2, calculer le rapport  $\frac{[\text{CO}_2 \text{ aq}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ .
- 3.4.3. En déduire si la réponse à la question 3.2. est vérifiée.
- 3.5. Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la partie 2. permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

## Exercice 2 : L'écholocation chez la chauve-souris

Les trois parties sont indépendantes.

Les chauves-souris se déplacent et chassent dans l'obscurité grâce à un système très perfectionné d'écholocation : elles émettent des signaux ultrasonores et en exploitent les échos. On se propose d'étudier quelques aspects de cette technique.

### Document 1 : L'écholocation des chauves-souris

#### Les cris

On classe les cris des chauves-souris en trois groupes : les émissions de fréquence constante (FC), les émissions de fréquence modulée décroissante (FM) et les émissions mixtes (FC-FM). Ces dernières commencent par une émission assez longue de fréquence constante et s'achèvent par une émission décroissante. En général, ces ultrasons ne sont pas purs mais composés d'une fréquence fondamentale et de plusieurs harmoniques. Pour qu'une proie soit détectable, elle doit avoir une dimension supérieure à la longueur d'onde du signal ultrasonore.

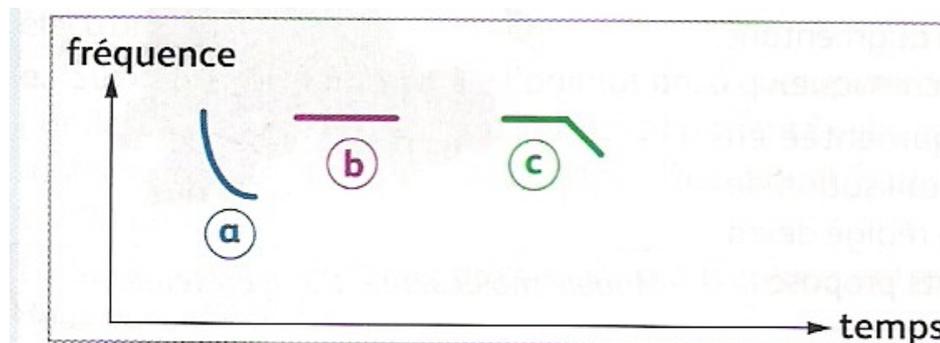
#### Détection des distances

Pour estimer la distance à un objet, les organes sensoriels de la chauve-souris enregistrent le retard de l'écho par rapport à l'émission du signal.

#### Détection de la vitesse

La chauve-souris perçoit sa vitesse relative par rapport à un obstacle ou à une proie grâce au décalage de fréquence du signal réfléchi dû à l'effet Doppler. Les battements d'aile d'un insecte produisent un décalage des fréquences par effet Doppler oscillant, qui se superpose au décalage général engendré par les obstacles fixes environnants. Chez certaines espèces, pour faciliter la détection de ces oscillations, il existe un système de compensation : ces espèces modifient la fréquence d'émission pour que la fréquence du signal réfléchi par les obstacles fixes soit ramenée à une fréquence de référence, celle qui est émise lorsque l'animal est immobile, et pour laquelle leur sensibilité est maximale.

### Document 2 : Représentation graphique des différents signaux ultrasonores émis par les chauves-souris



### Document 3 : donnée

La célérité des ultrasons dans l'air est :  $v(\text{son}) = 340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 1. Propriétés des signaux

- 1.1. Qu'appelle-t-on des ultrasons ?
- 1.2. Donner la signification des expressions suivantes : « son pur » ; « fréquence fondamentale » ; « harmoniques ».
- 1.3. A quelle propriété la fréquence fondamentale d'un son est-elle associée ?
- 1.4. A quelle propriété la composition en harmoniques d'un son est-elle associée ?

- 1.5. Si une chauve-souris émet un signal ultrasonore de fréquence fondamentale 30 kHz, quelles sont les fréquences des deux harmoniques les plus proches ?
- 1.6. En utilisant les renseignements du document 1, associer les signaux (a), (b) et (c) du document 2 aux cris FC, FM et FC-FM des chauves-souris.
- 1.7. Quel phénomène empêche la détection d'un écho lorsque les dimensions de la cible sont inférieures à la longueur d'onde du signal ?
- 1.8. Calculer la dimension maximale d'un insecte détectable avec un signal de fréquence 30 kHz.

## **2. Détection des distances**

### **Document 4**

Une chauve-souris se dirige vers un mur perpendiculairement à celui-ci avec la vitesse  $v = 6,0 \text{ m.s}^{-1}$ . Un signal émis lorsqu'elle se trouve à la distance  $D = 3,0 \text{ m}$  du mur produit un écho qu'elle perçoit après une durée  $\Delta t$ .

- 2.1. Donner l'expression littérale de la distance  $d$  parcourue par la chauve-souris pendant la durée de l'écho  $\Delta t$ , en fonction de  $v$  et  $\Delta t$ .
- 2.2. Donner l'expression littérale de la distance de propagation du signal  $d(\text{son})$  pendant son aller-retour en fonction de  $D$ ,  $v$  et  $\Delta t$ .
- 2.3. Montrer que l'expression de la durée de l'écho  $\Delta t$  est :  $\Delta t = \frac{2D}{v(\text{son})+v}$ . Calculer la durée  $\Delta t$ .
- 2.4. Si on néglige le déplacement de la chauve-souris pendant la durée de l'écho, que devient l'expression précédente de  $\Delta t$  ? Calculer la nouvelle valeur de  $\Delta t_1$  et commenter le résultat.

## **3. Détection de la vitesse**

- 3.1. Rappeler en quoi consiste l'effet Doppler et illustrer la réponse par un exemple du quotidien.
- 3.2. Donner un exemple de l'effet Doppler dans le domaine des ondes électromagnétiques.
- 3.3. Lorsqu'une chauve-souris se dirige vers un mur, l'écho perçu a-t-il une fréquence plus grande ou plus faible que le signal émis ?
- 3.4. On propose deux expressions pour la relation entre la fréquence perçue  $f_a$  et la fréquence d'émission  $f$  pour une chauve-souris se dirigeant vers un mur perpendiculairement à celui-ci avec la vitesse  $v = 6,0 \text{ m.s}^{-1}$  :

$$(a) \quad f_a = \frac{v(\text{son})-v}{v(\text{son})+v} \times f \qquad (b) \quad f_a = \frac{v(\text{son})+v}{v(\text{son})-v} \times f$$

Laquelle de ces deux expressions est correcte ? Justifier la réponse.

Calculer la fréquence de l'écho d'un signal émis avec la fréquence 60 kHz avec les données du document 4.

### Exercice 3 : L'eau de Dakin

#### Document 1 : l'eau de Dakin

L'eau de dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. C'est une solution rose à l'odeur d'eau de Javel. Elle fut mise au point à la Première Guerre Mondiale par Henry Drysdale Dakin.

Elle a une odeur d'eau de Javel en raison de la présence d'ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et une couleur rose en raison de la présence de permanganate de potassium.

L'étiquette d'un flacon d'eau de Dakin porte l'indication : « 0,0010 g de permanganate de potassium pour un volume de 100 mL ».

L'objectif de cet exercice est de déterminer la quantité de permanganate de potassium présent dans cette solution. On réalise pour cela un dosage par étalonnage spectrophotométrique, puis un dosage par titrage utilisant un indicateur de fin de réaction.

#### Document 2 : dosage spectrophotométrique

Afin de réaliser une gamme étalon, on prépare un échantillon de volume  $V_0 = 1,00 \text{ L}$  d'une solution aqueuse  $S_0$  de permanganate de potassium, par dissolution de permanganate de potassium solide

$\text{KMnO}_4 (\text{s})$ . La concentration en soluté apporté de la solution mère  $S_0$  est :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

A partir de la solution mère  $S_0$ , on prépare cinq solutions étalons dont on mesure l'absorbance  $A_{530}$  à la longueur d'onde  $\lambda_m = 530 \text{ nm}$ . On obtient alors la droite d'étalonnage représentée en annexe.

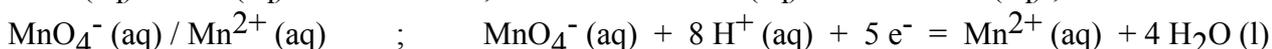
L'absorbance de l'eau de Dakin dans les mêmes conditions de mesure ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ) est  $A_{530} = 0,14$

#### Document 3 : données

-  $\text{KMnO}_4$  est un solide ionique se dissociant totalement dans l'eau en ion potassium et en ion permanganate.

- Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{K}) = 39,1$  ;  $M(\text{O}) = 16,0$  ;  $M(\text{Mn}) = 54,9$ .

- Couples oxydant/réducteur et demi-équations redox :



- Écart relatif :  $\frac{|valeur\ réelle - valeur\ théorique|}{valeur\ théorique}$

#### Document 4 : dosage par titrage

On titre l'eau de Dakin par une solution acidifiée de sulfate de fer (II) de concentration

$$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On prélève un échantillon d'eau de Dakin de volume  $V = 5,0 \text{ mL}$ . La solution de sulfate de fer (II) est dans la burette.

Le volume de sulfate de fer (II) versé à l'équivalence est  $V_E = 15,7 \text{ mL}$ .

#### 1. Dosage spectrophotométrique – (document 2)

1.1. Calculer la masse molaire  $M_0$  du permanganate de potassium.

1.2. Quelle masse  $m_0$  de permanganate de potassium doit-on peser pour préparer 1,00 L de solution  $S_0$  ?

- 1.3. Dans quelle verrerie prépare-t-on la solution mère  $S_0$  ?
- 1.4. Pourquoi peut-on réaliser un dosage par spectrophotométrie sur l'eau de Dakin ?
- 1.5. Déterminer la concentration molaire  $C$  en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin.

## **2. Dosage par titrage – (Document 4)**

- 2.1. Écrire la réaction support de titrage.
- 2.2. Déterminer la relation entre la quantité  $n_E$  d'ions  $Fe^{2+}$  versée à l'équivalence et la quantité  $n_D$  d'ions permanganate  $MnO_4^-$  initialement introduits.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire  $C$  en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin.
- 2.4. Comparer ce résultat à celui trouvé à la question 1.5.
- 2.5. À partir des résultats précédents, déterminer la masse  $m_1$  de permanganate de potassium présent dans 100 mL d'eau de Dakin.
- 2.6. Comparer cette valeur à la masse lue sur le flacon. Calculer l'écart relatif en pourcentage. Conclure.

N° d'anonymat:

Exercice 1: ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

$n(\text{H}_2)$  (mmol)

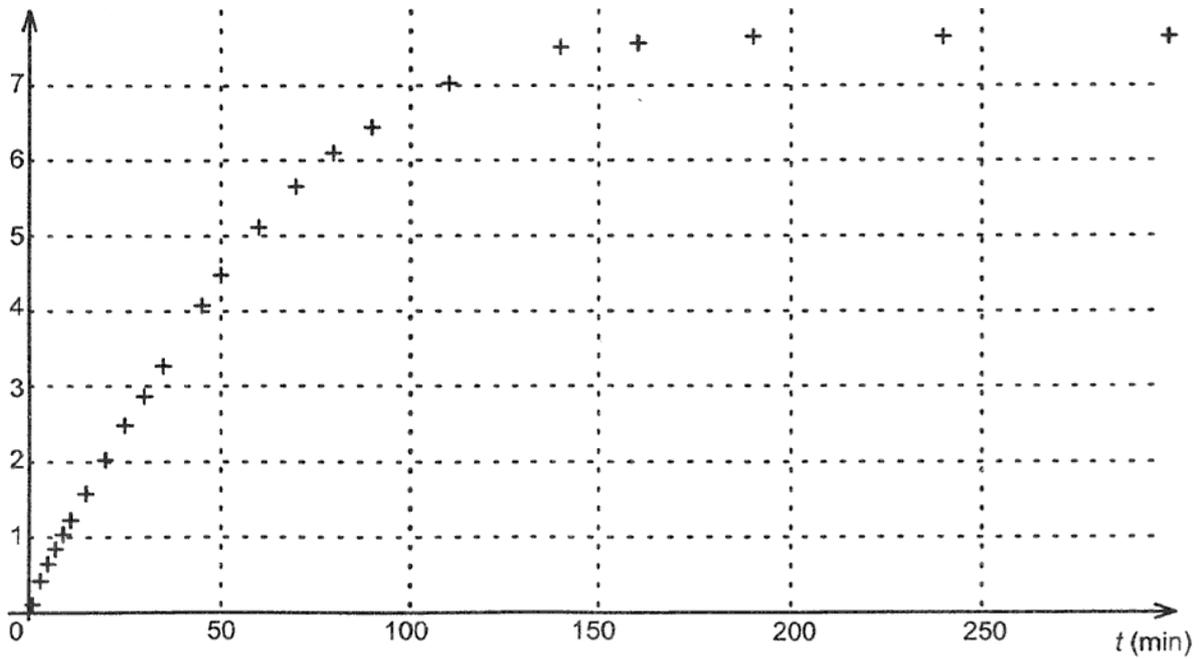


Figure 2

Exercice 3

