

# BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

**SESSION 2023**

## **PHYSIQUE-CHIMIE**

**Jour 1**

Durée de l'épreuve : **3 heures 30**

*L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.*

*L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue » est autorisé.*

Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1/12 à 12/12.

## EXERCICE 1 – UN CHIMISTE QUI MÉRITE D’ÊTRE CONNU : KARL FRIEDRICH MOHR (9 points).

Karl Friedrich Mohr est un chimiste allemand ayant vécu au dix-neuvième siècle. Il a introduit de nombreuses techniques qui ont fait progresser la chimie expérimentale. Ses découvertes restent utiles chaque jour dans les laboratoires du monde entier.

L’objectif de cet exercice est d’illustrer, à travers trois exemples, les principaux apports de Mohr à la chimie : le sel de Mohr, le chauffage à reflux et le dosage par titrage.

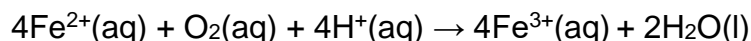
### Le sel de Mohr.

Les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  sont facilement oxydés en ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  par le dioxygène de l’air qui se dissout en solution aqueuse. Pour minimiser cette oxydation et permettre la conservation d’une solution d’ions fer (II), Mohr a proposé d’utiliser un solide ionique hydraté de formule chimique :  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . En son honneur, ce solide est nommé le « sel de Mohr ».

### Données :

- Masses molaires atomiques :  
 $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- Le sel de Mohr contient des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ , des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Q1.** Écrire les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Utiliser ces demi-équations pour justifier l’équation de la réaction qui modélise l’oxydation des ions fer (II) par le dioxygène en milieu acide :



On prépare un volume  $V$  de valeur égale à 100,0 mL d’une solution aqueuse de sel de Mohr en dissolvant une masse  $m$  de solide de valeur égale à 2,00 g. L’équation suivante permet de modéliser la dissolution du sel de Mohr dans l’eau :



**Q2.** Vérifier que la valeur de la masse molaire  $M_{\text{sel}}$  du sel de Mohr est égale à 392,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q3.** Calculer la valeur de la concentration  $c$  en soluté apporté. Montrer alors l’intérêt du sel de Mohr en expliquant comment on peut connaître simplement la concentration en quantité de matière  $[\text{Fe}^{2+}]$  des ions fer (II) présents dans la solution obtenue.

## Le chauffage à reflux.

Mohr a mis au point le dispositif dit du « chauffage à reflux », représenté figure 1, qui a révolutionné la chimie de synthèse.

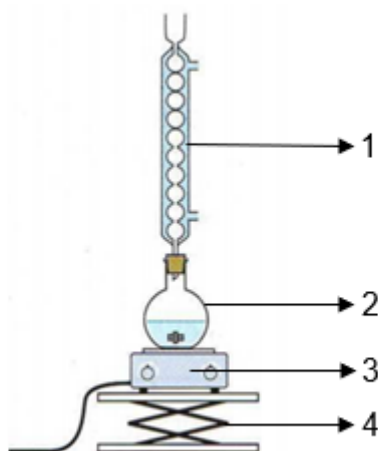
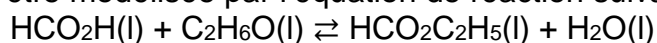


Figure 1. Montage du chauffage à reflux.

**Q4.** Nommer sur la copie les éléments du montage de la figure 1 numérotés de 1 à 4.

On s'intéresse à la synthèse d'un ester à l'odeur de rhum : le méthanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est constitué d'un volume  $V_{Ac}$  d'une valeur égale à 7,0 mL d'acide méthanoïque, d'un volume  $V_{Al}$  d'une valeur égale à 10,0 mL d'éthanol et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La transformation d'estérification qui se déroule dans le ballon peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



### Tableau de données :

Espèce chimique	Formule semi-développée et masse molaire moléculaire	Température d'ébullition	Pictogramme(s) de sécurité
Acide méthanoïque	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$ $M_{Ac} = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	100,7°C	
Éthanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ $M_{Al} = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	78,5°C	
Méthanoate d'éthyle	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$ $M_{Es} = 74,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	54,3°C	

**Q5.** Nommer les groupes caractéristiques présents dans ces trois molécules.

**Q6.** Représenter la formule topologique du méthanoate d'éthyle.

**Q7.** Citer deux avantages d'un chauffage à reflux et indiquer une précaution à respecter pour réaliser cette synthèse.

**Q8.** Indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction de synthèse.

**Données :**

- Masse volumique de l'acide méthanoïque :  $\rho_{Ac} = 1,22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  ;
- Masse volumique de l'éthanol :  $\rho_{Al} = 0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  ;

**Q9.** À l'aide des données, calculer les valeurs des quantités de matière en acide méthanoïque  $n_{Ac}$  et en alcool  $n_{Al}$  des réactifs dans l'état initial. Justifier que l'éthanol est le réactif limitant.

**Q10.** Dans les conditions de l'expérience, la valeur du rendement  $R$  de la synthèse est égale à 0,70. Calculer la valeur de la masse d'ester  $m$  produite dans ces conditions.

Pour optimiser le rendement de cette synthèse, il est possible de mettre en œuvre un montage de distillation fractionnée représenté figure 2.

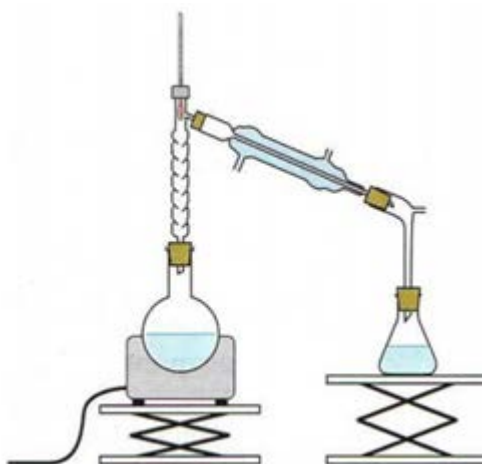


Figure 2. Montage de distillation fractionnée.

**Q11.** À l'aide des températures d'ébullition fournies dans le tableau de données, expliquer en quoi le montage de distillation fractionnée permet d'optimiser le rendement de la synthèse du méthanoate d'éthyle.

**Le dosage par titrage.**

Karl Friedrich Mohr est l'inventeur de la technique du dosage par titrage qui met en jeu une transformation chimique afin de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique en solution. Il a conçu l'outil essentiel de cette technique : la burette graduée fermée en son extrémité inférieure par un robinet ou par une « pince de Mohr » (figure 3).



Figure 3. Burette de Mohr dans un dispositif historique de dosage par titrage.

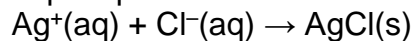
On dispose de deux solutions pour réaliser un dosage par titrage :

- Solution  $S_1$  de chlorure de potassium ( $K^+(aq)$  ;  $Cl^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière en ions chlorure  $c_1$  et de volume  $V_1 = 200,0$  mL.
- Solution  $S_2$  de nitrate d'argent ( $Ag^+(aq)$  ;  $NO_3^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c_2 = 0,080$  mol·L<sup>-1</sup>.

On souhaite connaître la concentration  $c_1$  en quantité de matière en ions chlorure.

**Q12.** Parmi les solutions  $S_1$  et  $S_2$ , identifier la solution titrée et la solution titrante. Puis indiquer quelle solution doit être placée dans la burette.

La solution  $S_2$  de nitrate d'argent est versée lentement. La réaction support du titrage est une réaction qui produit un précipité blanc de chlorure d'argent :



Dans le cas d'un dosage par titrage des ions chlorure, Mohr a montré que l'équivalence pouvait être repérée en présence de chromate de potassium par l'apparition d'un précipité rouge brique. On nomme cette technique de dosage par titrage particulière la « méthode de Mohr ».

Le précipité rouge apparaît pour un volume  $V_{2E}$  de solution  $S_2$  versé de valeur égale à 7,5 mL.

**Q13.** Définir l'équivalence d'un dosage par titrage puis, en exposant votre raisonnement, calculer la valeur de la concentration en quantité de matière en ions chlorure  $c_1$ .

Il est possible aussi de déterminer la concentration en quantité de matière des ions chlorure  $c_1$  par un dosage par titrage conductimétrique. Si l'on mesure la conductivité du mélange réactionnel durant la transformation chimique, on obtient la courbe de la figure 4.

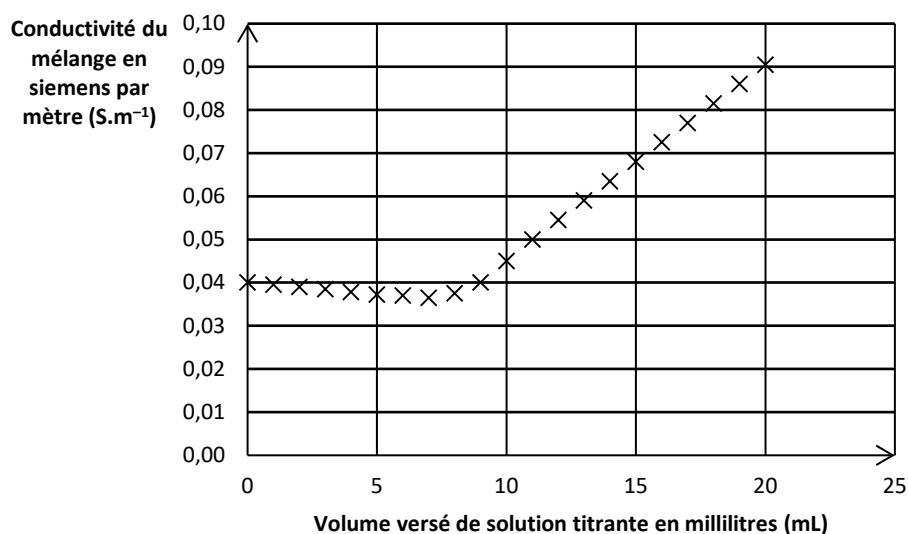


Figure 4. Courbe de dosage par titrage conductimétrique.

**Q14.** Expliquer comment cette courbe permet d'obtenir le volume  $V_{2E}$  de solution titrante versée à l'équivalence du dosage par titrage.

**Données :**

- Conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique (loi de Kohlrausch) :  $\sigma = \sum_i \lambda_i \times [\text{ion}]_i$  ;
- Conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  en  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  :

$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	$\text{NO}_3^-$
7,3	7,6	6,2	7,1

**Q15.** À l'aide des données, justifier sans calcul l'allure de la courbe de la figure 4.

## EXERCICE 2 – DOROTHY CROWFOOT, FEMME DE SCIENCES (6 points).

Dorothy Crowfoot (1910 - 1994), chimiste britannique est la troisième femme à recevoir le prix Nobel de Chimie en 1964. Elle fut récompensée pour avoir déterminé la structure en trois dimensions de molécules complexes comme l'insuline. La compréhension de la géométrie de l'insuline a permis de grandes avancées dans le traitement du diabète. Ses travaux ont approfondi ceux de William Lawrence Bragg qui utilisa le premier les rayons X pour déterminer l'arrangement d'atomes ou d'ions au sein de certains cristaux.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la production des rayons X puis d'utiliser le phénomène d'interférences pour déterminer la distance entre deux molécules voisines dans un cristal.

### Production des rayons X.

Le tube à rayons X, dont le schéma est représenté figure 1, est un dispositif permettant de produire des rayons X.

Il contient deux plaques métalliques A et B, séparées d'une distance  $d$  et assimilables aux armatures d'un condensateur plan alimenté par un générateur de tension électrique G.

Un filament électrique chauffé par effet Joule produit des électrons qui sont accélérés entre les armatures.

Les électrons percutent les atomes de la plaque B et provoquent l'émission des rayons X.

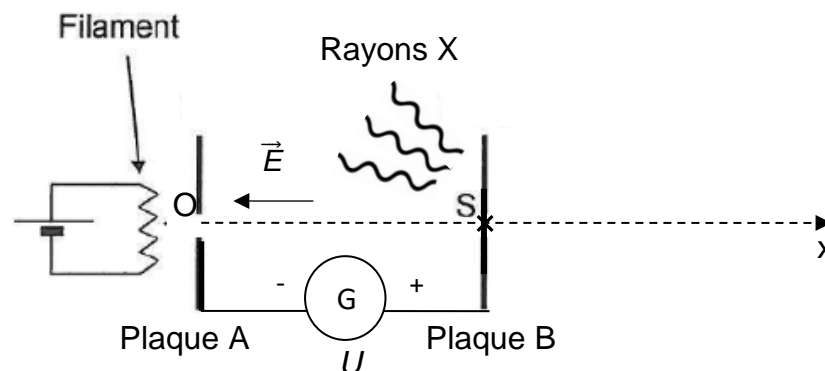


Figure 1. Schéma du tube à rayons X.

Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse à un électron issu du point O sans vitesse initiale et accéléré jusqu'au point S de la plaque B.

### Données :

- La valeur de la tension électrique  $U$  est égale à 20,0 kV ;
- La valeur de la distance  $d$  entre les points O et S est égale à 1,00 cm ;
- La valeur de la charge élémentaire  $e$  est égale à  $1,60 \times 10^{-19}$  C ;
- La valeur de la masse de l'électron  $m$  est égale à  $9,11 \times 10^{-31}$  kg ;

- La relation entre la valeur  $E$  du champ électrique  $\vec{E}$  supposé uniforme (exprimé en  $V \cdot m^{-1}$ ), la tension électrique  $U$  (exprimée en V) et la distance entre les électrodes  $d$  (exprimée en m) est :

$$E = \frac{U}{d}$$

- La valeur d'un électronvolt (eV) est égale à  $1,60 \times 10^{-19}$  J.

**Q1.** Donner l'expression de la force électrique  $\vec{F}$  subie par l'électron en fonction de la charge élémentaire  $e$  et du champ électrique  $\vec{E}$ . Sur la copie, reproduire les deux plaques A et B puis représenter, sans souci d'échelle, la force électrique  $\vec{F}$  en un point quelconque de l'axe (Ox) entre O et S.

**Q2.** Sachant qu'on négligera le poids de l'électron et à l'aide de la deuxième loi de Newton, établir l'expression du vecteur accélération  $\vec{a}$  de l'électron dans le repère (O,x).

**Q3.** Montrer que l'expression de la vitesse  $v_x(t)$  s'écrit sous la forme :  $v_x(t) = \frac{e \cdot E}{m} \cdot t$  et établir l'équation horaire  $x(t)$ .

**Q4.** Montrer que la valeur de la vitesse  $v_s$  de l'électron au point S est égale à  $8,38 \times 10^7$  m·s<sup>-1</sup>.

Au point S, l'électron percute un des atomes de la plaque B dans le but de provoquer l'émission de rayons X. Pour que celle-ci ait lieu, l'électron doit avoir une énergie cinétique  $E_{cS}$  supérieure à  $E_{cmin}$  de valeur égale à  $6,90 \times 10^4$  eV.

**Q5.** Calculer la valeur  $E_{cS}$  de l'énergie cinétique de l'électron puis vérifier que cette énergie est insuffisante pour produire des rayons X.

**Q6.** Choisir, en argumentant votre choix, parmi les deux valeurs de tensions électriques suivantes  $U_1 = 5$  kV et  $U_2 = 70$  kV, la tension électrique qui permettrait d'augmenter la valeur de l'énergie cinétique de l'électron.

### Détermination de la distance entre deux molécules.

Dorothy Crowfoot utilise les rayons X pour comprendre comment s'ordonnent les molécules au sein de cristaux d'insuline.

Les molécules qui constituent le cristal sont repérées par des disques noirs sur la figure 2.

Les rayons X arrivent parallèles entre eux et sont réfléchis par les molécules. Les ondes réfléchies interfèrent entre elles.

La figure 2 représente une coupe de plans passant par les centres des molécules, espacées d'une distance  $L$ . L'angle  $\theta$  détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans.



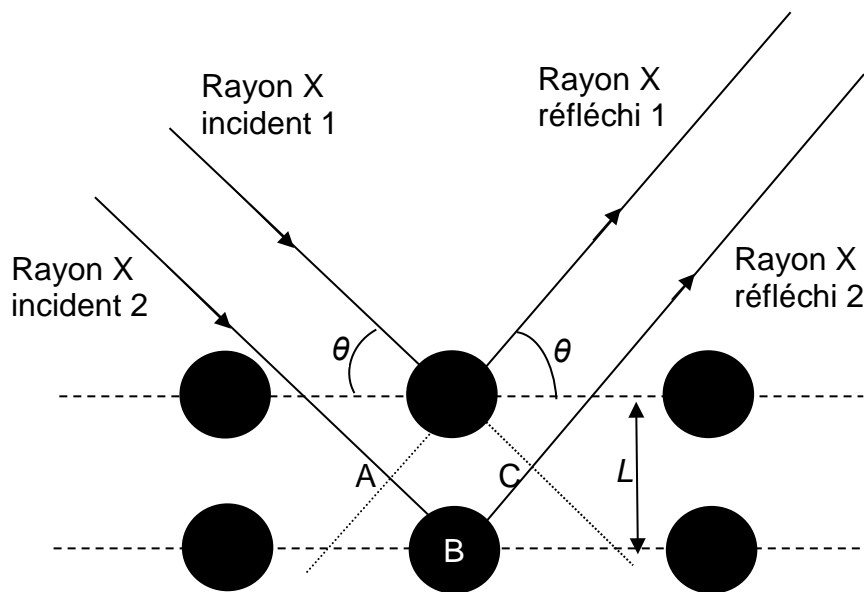


Figure 2. Plan de coupe d'un cristal.

Un dispositif, non représenté sur la figure 2, permet de superposer sur un écran les rayons 1 et 2 réfléchis.

**Q7.** À l'aide de la figure 3 suivante représentant l'évolution temporelle de l'amplitude de trois ondes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\varepsilon$  en ce point, choisir deux ondes qui permettent d'obtenir des interférences constructives puis deux ondes qui permettent d'obtenir des interférences destructives. L'échelle temporelle est la même sur les trois graphes.

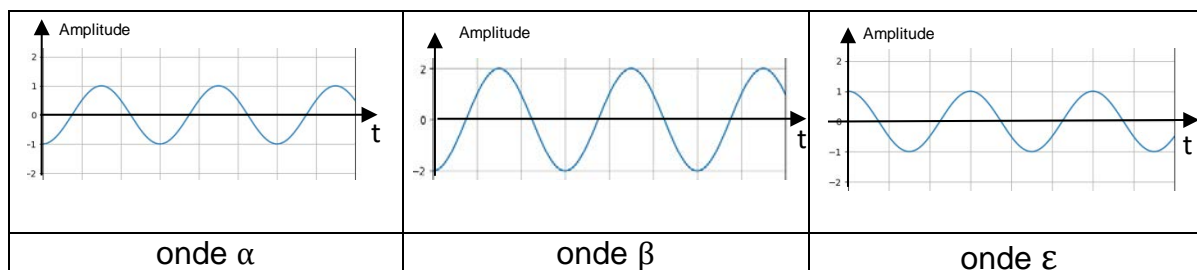


Figure 3. Graphiques représentant l'amplitude de trois ondes de même fréquence en fonction du temps.

**Données :**

- La différence de chemin optique  $\delta$  entre les deux rayons X réfléchis représentés sur la figure 2 vaut  $\delta = 2 \cdot L \cdot \sin \theta$  ;
- Si la différence de chemin optique  $\delta = k \times \lambda$ , avec  $k$  entier non nul, alors les interférences sont constructives ;
- L'angle d'incidence  $\theta$  des rayons X vaut  $10^\circ$  ;
- La longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X vaut  $0,150 \text{ nm}$  ;
- $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ .

Afin que les rayons X puissent interagir avec le cristal, il faut que l'ordre de grandeur de la distance  $L$  soit le même que celle de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X.

**Q8.** À l'aide des données précédentes, déterminer la valeur de la longueur  $L$  dans le cristal, dans le cas où l'on obtient des interférences constructives pour une différence de chemin optique minimale.

### EXERCICE 3 – POMPE À CHALEUR ET HABITATION (5 points).

Soucieux de diminuer son impact carbone, un particulier souhaite remplacer la chaudière à gaz de son habitation par un système de chauffage bas carbone. Une entreprise spécialisée lui propose alors une pompe à chaleur air/eau.

Une pompe à chaleur, PAC en abrégé, air/eau est un dispositif de chauffage qui effectue un transfert thermique depuis l'air extérieur vers l'eau chaude circulant dans les radiateurs de l'habitation. Elle est constituée d'un module situé à l'intérieur de l'habitation et d'un autre à l'extérieur.

L'objectif de cet exercice est d'étudier l'adaptation de la pompe à chaleur avec l'habitation du particulier.

#### Données :

➤ Caractéristiques de la pompe à chaleur étudiée :

Puissance maximale $P_{max}$ fournie pour chauffer l'eau des radiateurs	7,0 kW
Niveau d'intensité sonore $L_1$ mesuré à 5 m du module extérieur	46 dB

#### Étude thermodynamique de la PAC.

On considère une journée où la température extérieure  $T_{ext}$  est égale à 2 °C. Un transfert thermique à travers les murs s'opère depuis l'air intérieur de la maison vers l'air extérieur.

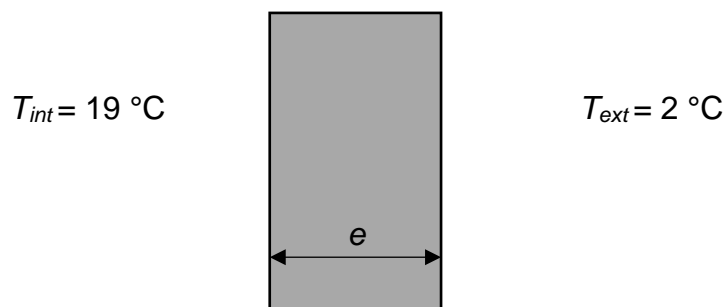


Figure 1. Schéma en coupe du mur en brique de la maison de résistance thermique  $R_{th}$ .

**Q1.** Identifier, en le justifiant, le mode de transfert thermique s'effectuant au travers d'un mur.

On rappelle que le flux thermique  $\phi$  est relié à l'écart de température  $T_{int} - T_{ext}$  à la résistance thermique  $R_{th}$  par la relation :

$$\phi = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th}}$$

Dans le cas du mur, la résistance thermique  $R_{th}$  dépend de l'épaisseur  $e$  du mur (en m), de sa surface  $S$  (en  $m^2$ ) et d'un paramètre caractéristique du matériau appelé conductivité thermique noté  $\lambda$  (en  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) par la relation :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda \times S}$$

**Q2.** Indiquer, en utilisant les deux relations précédentes, comment évolue le flux thermique  $\phi$  lorsque l'épaisseur  $e$  du mur augmente.

À l'aide d'un système de régulation, la température de l'air intérieur de la maison est maintenue constante à une valeur  $T_{int}$  égale à 19 °C. La température de l'eau chaude circulant dans les radiateurs est  $T_{rad}$  égale à 55 °C.

**Q3.** Indiquer et justifier le sens du transfert thermique  $Q_{rad/air}$  s'opérant entre les radiateurs et l'air intérieur de la maison.

On souhaite réaliser un bilan thermique du système « air intérieur » pendant une durée d'une heure de cette journée d'hiver. Par convention, les transferts thermiques sont comptés négativement lorsqu'ils sont cédés par le système et positivement lorsqu'ils sont reçus. On considère alors que s'effectuent un transfert thermique entre l'air intérieur et les murs noté  $Q_{mur}$  ainsi qu'un transfert thermique entre l'air intérieur et les autres parois (toit, fenêtres, sol...) noté  $Q_{autres}$ . On admet également que le système n'échange pas de travail avec l'extérieur.

#### **Données :**

- La durée du bilan thermique est égale à une heure ;
- Le transfert thermique au travers des murs noté  $Q_{mur}$  est égal à - 4,3 MJ ;
- Transfert thermique au travers des autres parois noté  $Q_{autres}$  est égal à - 7,1 MJ ;
- 1 MJ =  $10^6$  J.

**Q4.** En utilisant le premier principe de la thermodynamique au système « air intérieur », montrer que :

$$Q_{rad/air} = - Q_{mur} - Q_{autres}$$

**Q5.** À l'aide des données, calculer la valeur de  $Q_{rad/air}$ .

**Q6.** En déduire si la puissance de la PAC est suffisante pour chauffer l'eau des radiateurs.

#### **Étude sonore de la PAC.**

Le module extérieur de la PAC générant du bruit, le propriétaire souhaite s'assurer qu'il n'exposera pas son voisinage à des nuisances sonores.

La propriété voisine la plus proche est située à 5 m de l'endroit où serait installé le module extérieur de la PAC.

La législation impose de limiter l'émergence sonore nocturne à 3 dB. L'émergence sonore est définie par la différence entre le niveau sonore ambiant comportant celui de la PAC, et le niveau sonore habituel sans tenir compte de la PAC.

**Données :**

- Le niveau d'intensité sonore  $L$  est lié à l'intensité sonore  $I$  par la relation :

$$L = 10 \times \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

avec  $I_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  intensité sonore de référence.

$L$  s'exprime en décibels (dB) et  $I$  en watt par mètre carré ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

- Dans les conditions du sujet, lorsque deux sons d'intensités  $I_1$  et  $I_2$  se superposent, l'intensité totale  $I$  est la somme de  $I_1$  et de  $I_2$ .
- Le niveau d'intensité sonore  $L_1$  mesuré à 5 m du module extérieur est de 46 dB
- Le niveau sonore nocturne habituel  $L_2$  (sans tenir compte de la PAC) est de 44 dB.

**Q7.** Vérifier que la valeur du niveau d'intensité sonore  $L$  est égale à 48 dB.

**Q8.** En déduire si le propriétaire expose son voisinage à des nuisances sonores nocturnes supérieures au seuil réglementaire.