

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2024

PHYSIQUE-CHIMIE

JOUR 1

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 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 13 pages numérotées de 1/13 à 13/13.

L'annexe page 13/13 est à rendre avec la copie.

Exercice 1 – Ne jamais mélanger eau de Javel et acide (9 points)

Dans un article en date du 25 avril 2023, l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) alerte sur la recrudescence d'accidents de particuliers ayant réalisé des mélanges à base d'eau de Javel et d'acides pour fabriquer des produits de désherbage « faits maison ». Or, ces mélanges peuvent provoquer des intoxications pouvant conduire à l'hospitalisation.

En mélangeant de l'eau de Javel et de l'acide chlorhydrique ménager, un étudiant a été victime d'une telle intoxication. Heureusement, le dégagement gazeux a été nettement moins important qu'il n'aurait dû l'être, ce qui a limité les effets de l'intoxication à de la toux et de violents maux de tête.

La transformation chimique qui rend ce mélange si dangereux est étudiée dans la première partie de l'exercice. Les deux parties suivantes visent à comprendre ce qui a diminué le dégagement gazeux et ainsi limité la gravité de l'intoxication.

Partie A – Étude du dégagement de dichlore

L'acide chlorhydrique et l'eau de Javel sont deux produits couramment utilisés dans un contexte ménager pour leurs propriétés complémentaires – détartrant pour l'un, antiseptique pour l'autre. Il est donc tentant de vouloir les mélanger pour combiner ces propriétés. Toutefois, cela est excessivement dangereux du fait d'un dégagement très rapide de gaz dichlore (Cl_2), un gaz vert, dense et très toxique. Par ailleurs, la transformation chimique responsable de ce dégagement gazeux consomme les principes actifs de l'eau de Javel (ions hypochlorite, ClO^-) et de l'acide chlorhydrique (ions oxonium, H_3O^+), neutralisant les propriétés antiseptiques et détartrantes.

L'eau de Javel est une solution basique contenant des ions hypochlorite (ClO^-), chlorure (Cl^-), hydroxyde (HO^-) et sodium (Na^+). L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux (HClO).

Données :

- Le pH d'une eau de Javel est compris entre 11,5 et 12,5.
- La valeur du pK_A du couple acide-base HClO/ClO^- est 7,5.

Q1- Représenter le diagramme de prédominance du couple HClO/ClO^- .

Q2- Indiquer l'espèce du couple HClO/ClO^- prédominante dans l'eau de Javel.

L'étudiant mentionné dans l'introduction a mélangé un litre d'eau de Javel avec un volume identique d'acide chlorhydrique ménager (H_3O^+ ; Cl^-). Avant le mélange, l'eau de Javel a une concentration en ions hypochlorite C_0 de $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Après le mélange, la solution obtenue, que l'on note S_m , a un pH voisin de 0.

Q3- Justifier que, dans la solution S_m , les ions hypochlorite ont presque tous été transformés en acide hypochloreux.

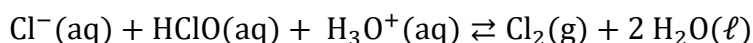
En plus de ces propriétés acido-basiques, l'acide hypochloreux HClO et l'ion chlorure Cl⁻ forment également des couples oxydant-réducteur avec le dichlore Cl₂ :

- L'acide hypochloreux est l'oxydant du couple HClO/Cl₂.
- L'ion chlorure est le réducteur du couple Cl₂/Cl⁻.

Ces propriétés d'oxydo-réduction sont responsables de la formation de dichlore en milieu acide.

Q4- Écrire les demi-équations redox des couples Cl₂/Cl⁻ et HClO/Cl₂ (en milieu acide).

Q5- En déduire que l'équation globale de réaction des ions chlorure avec l'acide hypochloreux est :



Cette transformation d'oxydo-réduction n'est possible que dans un milieu fortement acide (pH < 2), ce qui est le cas dans la solution S_m obtenue par l'étudiant après avoir mélangé l'eau de Javel et l'acide chlorhydrique ménager.

On considère que, juste après le mélange, les deux litres de la solution S_m contiennent la quantité de matière $n_{\text{HClO}} = 0,40$ mol d'acide hypochloreux et que la transformation de formation du dichlore débute : la solution commence donc à dégager du gaz dichlore très toxique.

On souhaite évaluer le volume de dichlore théoriquement produit lors de ce mélange. Pour cela, on admet que, dans les conditions décrites :

- La transformation de formation du dichlore est totale.
- L'acide hypochloreux est le réactif limitant.

Q6- Montrer que la valeur de la quantité de matière de dichlore n_{Cl_2} théoriquement produite par la transformation est 0,40 mol.

Q7- En utilisant le volume molaire du dichlore gazeux, en déduire la valeur du volume V_{Cl_2} occupé par le gaz dichlore théoriquement produit par la transformation.

Donnée :

Volume molaire du dichlore gazeux sous une pression d'une atmosphère à une température de 20 °C :

$$V_m(\text{Cl}_2(\text{g})) = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Même en extérieur, une telle quantité de gaz aurait pu avoir des conséquences dramatiques. La quantité de gaz produite a néanmoins été beaucoup plus faible, limitant la gravité de l'accident. Dans la suite, on recherche la cause de cette anomalie bienvenue.

Partie B – État de conservation de l'acide chlorhydrique

La première piste est celle de la bouteille d'acide chlorhydrique utilisée. En effet, si sa concentration est significativement inférieure à celle prévue, la consommation des ions oxonium au cours de la production du dichlore est susceptible d'élever rapidement le pH jusqu'à stopper la réaction redox.

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}(\text{g})$ dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène étant un acide fort dans l'eau, il se dissocie totalement pour former des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Le document 1 rassemble quelques informations sur la bouteille utilisée.

Document 1 – Informations sur la bouteille d'acide chlorhydrique utilisée

Masse molaire du chlorure d'hydrogène :

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Titre massique en acide chlorhydrique de la solution :

$$w = \frac{\text{masse HCl}}{\text{masse solution}} = 23 \%$$

Masse volumique de la solution commerciale :

$$\rho = 1120,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$



Q8- Montrer que, d'après l'étiquette, la concentration en quantité de matière C_a en ions oxonium dans la solution commerciale devrait être d'environ $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour vérifier expérimentalement la valeur de cette concentration, on réalise un titrage de l'acide chlorhydrique par une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) avec suivi pH-métrique.

Q9- Écrire l'équation support du titrage entre l'ion oxonium et l'ion hydroxyde.

Pour réaliser le titrage, on utilise une solution de soude fraîchement préparée de concentration $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par ailleurs, on ne titre pas directement la solution commerciale d'acide chlorhydrique. On prépare une solution S par dilution d'un facteur 500 de la solution commerciale et on titre un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S.

On note C_S la concentration en ions oxonium de la solution S.

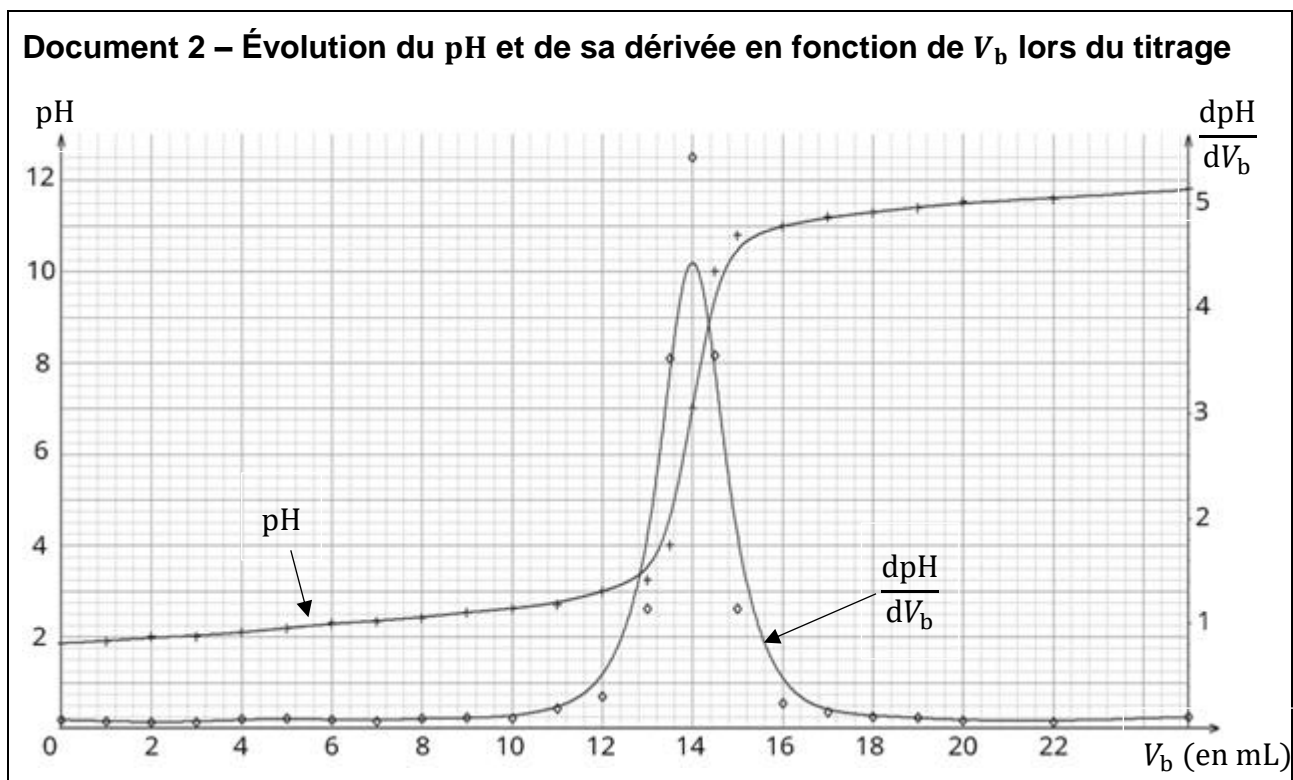
Q10- Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer 1,0 L de solution S.

Q11- Proposer un protocole pour préparer 1 L de solution S en précisant la verrerie utilisée (nature et volume).

On prélève à la pipette jaugée le volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S et on réalise un titrage avec suivi pH-métrique. Le document 2, page 5, rassemble les mesures de pH représentées en fonction du volume V_b de soude versée ; la dérivée $\text{dpH}/\text{d}V_b$ est également représentée.

Q12- Vérifier que la concentration en ions oxonium de la solution commerciale d'acide chlorhydrique est bien celle estimée à la question Q8.

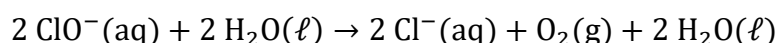
Pour répondre à cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.



Partie C – Conservation de l'eau de Javel

L'acide chlorhydrique ayant la concentration attendue, une autre origine possible de la faible quantité de dichlore produite lors de l'accident est une dégradation de l'eau de Javel. En effet, l'ion hypochlorite ClO^- est fortement oxydant : cela lui confère ses propriétés antiseptiques mais lui permet également de réagir avec l'eau. Cette réaction, très lente, conduit à la dégradation progressive de l'eau de Javel.

L'action des ions hypochlorite sur l'eau est décrite par l'équation de réaction ci-dessous :



La bouteille d'eau de Javel utilisée par l'étudiant est une solution commerciale à 2,6 % en chlore actif, ce qui correspond à une concentration en ions hypochlorite de valeur attendue $C_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La bouteille porte la mention « à conserver au frais ».

Le document 3, page 6, montre l'évolution au cours du temps de la concentration C en ions hypochlorite de trois solutions identiques à celle de l'étudiant, conservées dans des conditions de températures différentes.

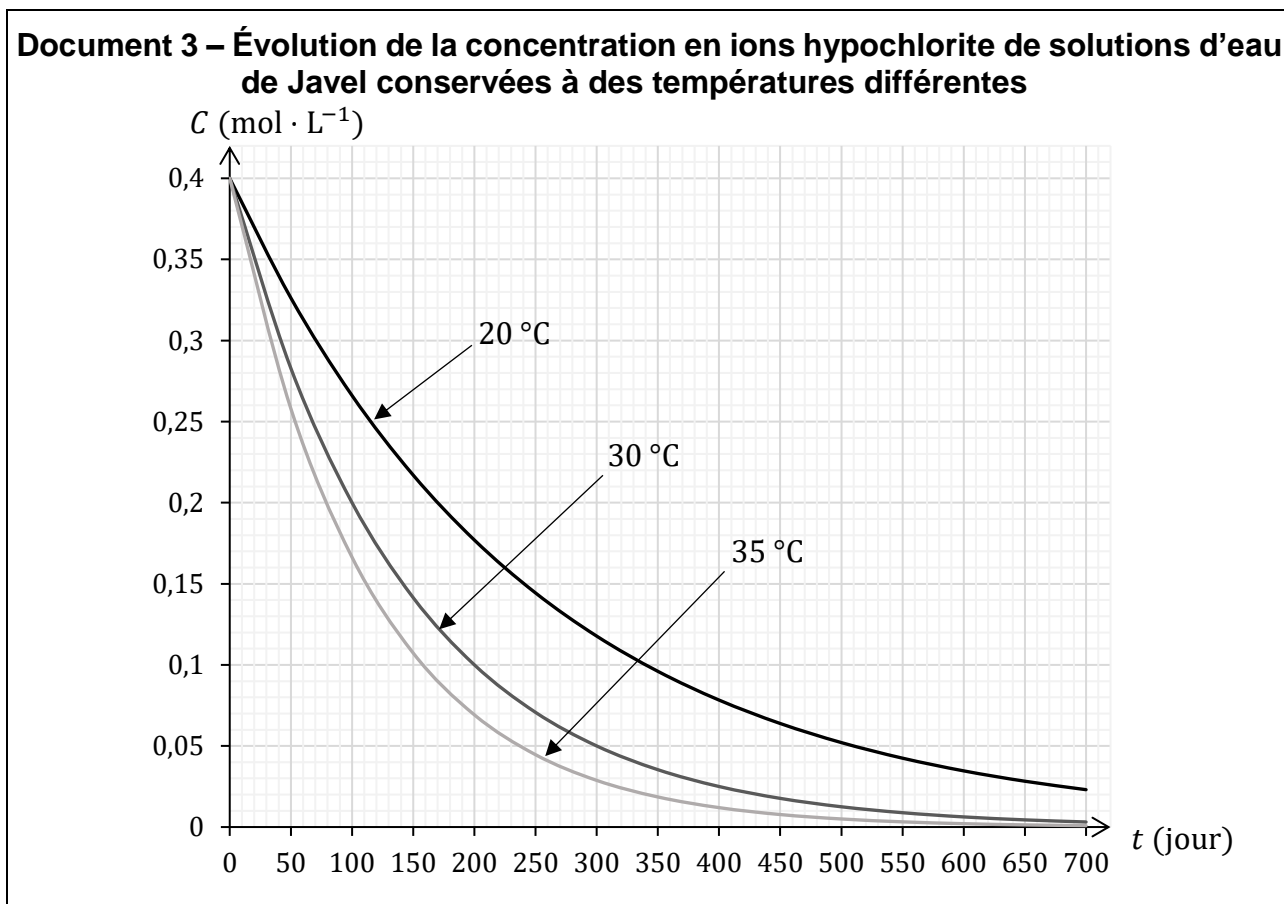
Q13- Définir le temps de demi-réaction et expliquer comment le mesurer dans le cas particulier de la courbe « 30 °C » du document 3, page 6.

Q14- En utilisant le temps de demi-réaction, caractériser l'influence de la température sur la cinétique de la transformation étudiée en exploitant le document 3.

Q15- Justifier la recommandation « à conserver au frais ».

La bouteille d'eau de Javel utilisée par l'étudiant était ouverte depuis 18 mois et a été conservée à une température de 20 °C.

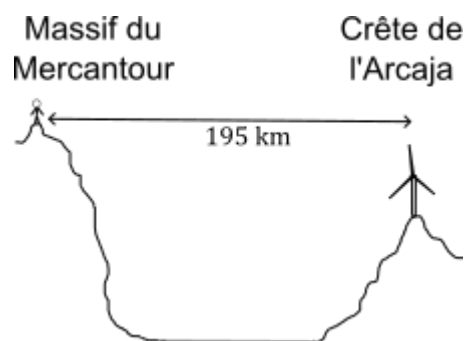
Q16- Justifier que cela peut expliquer la faible quantité de gaz produite lors de l'accident.



Exercice 2 – Observation distante (6 points)

Par temps clair, il est possible d'apercevoir la crête de l'Arcaja (nord de la Corse) depuis le massif du Mercantour (sud de la France) alors qu'ils sont séparés d'environ 195 km.

Cet exercice étudie les conditions requises pour distinguer les pales d'une éolienne située sur la crête de l'Arcaja depuis le massif du Mercantour. Pour cela, on envisage d'abord une observation à l'œil nu, puis avec une lunette afocale.



Données :

- Distance entre le lieu d'observation et la crête de l'Arcaja : $D = 195$ km
- Longueur d'une pale d'éolienne : $L = 44$ m

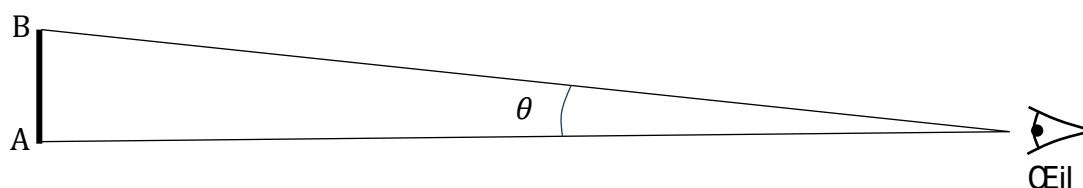
Discernabilité à l'œil nu

Dans un premier temps, on s'intéresse à la possibilité de discerner les pales de l'éolienne à l'œil nu.

La capacité à distinguer à l'œil nu des détails sur des objets éloignés est caractérisée par le pouvoir séparateur de l'œil. Noté ε et exprimé en radian, ce pouvoir séparateur correspond à l'angle minimal devant exister entre les rayons issus de deux objets A et B lorsqu'ils atteignent l'œil d'un observateur éloigné pour qu'il puisse distinguer A et B. En appelant θ l'angle entre ces rayons (voir le document 1), la règle est donc :

- Si $\theta > \varepsilon$, les points A et B sont perçus comme distincts (on perçoit l'extension de l'objet AB).
- Si $\theta < \varepsilon$, les points A et B sont perçus comme un point unique.

Document 1 – Observation à l'œil nu d'un objet distant



Données :

- Pouvoir séparateur de l'œil de l'observateur : $\varepsilon = 3,0 \times 10^{-4}$ rad
- Pour des angles très petits, exprimés en radian : $\tan \theta \approx \theta$

Q1- Montrer que la valeur de l'angle θ lorsque l'observateur cherche à observer une pale de l'éolienne à l'œil nu est $2,3 \times 10^{-4}$ rad.

Q2- Indiquer si l'observateur parvient à discerner la pale de l'éolienne à l'œil nu.

Recours à une lunette afocale

Pour mieux discerner des objets distants, une des méthodes les plus simples est d'utiliser une lunette de visée, ou lunette afocale. Une telle lunette modifie le trajet des rayons issus des points A et B de sorte qu'ils parviennent à l'œil de l'observateur sous un nouvel angle θ' plus grand que l'angle θ initial. On appelle « grossissement » de la lunette, noté G , le rapport entre θ' et θ :

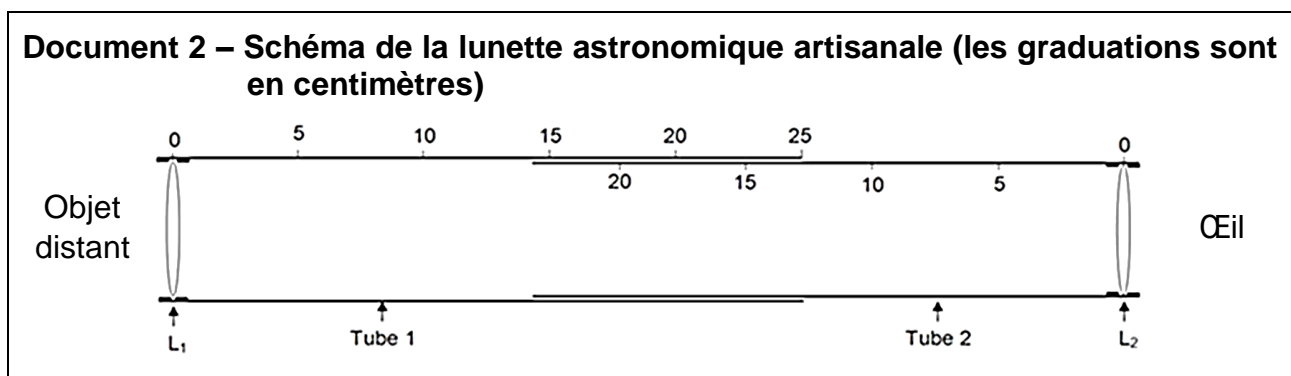
$$G = \frac{\theta'}{\theta}$$

Le critère pour pouvoir distinguer les détails d'un objet éloigné au travers de la lunette afocale devient alors :

$$\theta' > \varepsilon$$

L'observateur souhaite fabriquer une lunette afocale pour pouvoir discerner les pales de l'éolienne. Pour cela, il a besoin de connaître la relation qui lie le grossissement de la lunette aux grandeurs caractéristiques des éléments qui la constituent.

Il choisit de réaliser la lunette en utilisant deux lentilles convergentes L_1 et L_2 fixées à l'extrémité de tubes pouvant coulisser l'un dans l'autre (voir document 2). La lentille L_1 est orientée vers l'objet distant que l'on veut observer et l'œil est positionné après la lentille L_2 .



Dans la suite, on étudie ce dispositif afin d'identifier comment positionner les lentilles pour assembler une lunette afocale, puis de caractériser le grossissement de la lunette obtenue.

Pour mener cette étude, on s'appuie sur le schéma de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE. Il s'agit d'un schéma de principe ; il n'est pas à l'échelle.

On note :

- F_1, F'_1, F_2 et F'_2 respectivement les foyers objets et images des lentilles L_1 et L_2 .
- f'_1 et f'_2 les distances focales de ces lentilles.

Q3- Sur le schéma de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, associer aux lentilles les termes d'objectif et d'oculaire.

Le principe d'une lunette afocale est de former l'image à l'infini d'un objet situé à l'infini.

- Q4-** En expliquant le raisonnement suivi, indiquer comment doit être positionné le foyer objet de l'oculaire par rapport au foyer image de l'objectif pour former une lunette afocale.
- Q5-** Placer sur le schéma de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE les foyers F_2 et F'_2 de la lentille L_2 .
- Q6-** En déduire l'expression de la distance $d = O_1O_2$ devant séparer les lentilles L_1 et L_2 , en fonction de f'_1 et f'_2 , pour que la lunette soit afocale.

Pour déterminer l'expression du grossissement, on doit étudier le trajet de rayons provenant d'un point B lointain et hors axe optique.

- Q7-** Sur le schéma de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, tracer la marche des deux rayons lumineux issus du point B lointain au travers de la lunette, en faisant apparaître l'image intermédiaire A_1B_1 qui se forme dans la lunette.
- Q8-** Sur le schéma de l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, positionner les angles θ et θ' .
- Q9-** En exploitant le schéma obtenu, montrer que le grossissement G peut être exprimé en fonction des distances focales des lentilles par la relation :

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

Pour assembler la lunette, l'observateur dispose d'un ensemble de lentilles dont les distances focales sont listées ci-dessous.

Données :

- Distances focales des lentilles disponibles :
5,0 cm ; 10,0 cm ; 12,5 cm ; 20,0 cm ; 30,0 cm.
- Distance entre le lieu d'observation et la crête de l'Arcaja : $D = 195$ km
- Longueur d'une pale d'éolienne : $L = 44$ m
- Pouvoir séparateur de l'œil de l'observateur : $\varepsilon = 3,0 \times 10^{-4}$ rad

Important - critère d'observation :

On fixe comme critère que l'observateur pourra distinguer les pales « confortablement » si l'angle θ' est au moins quatre fois plus grand que le pouvoir séparateur de l'œil nu.

- Q10-** Proposer un choix de lentilles pour l'objectif et l'oculaire permettant à l'observateur de distinguer confortablement les pales de l'éolienne.

Pour répondre à cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

Exercice 3 – Au bonheur des hippocampes (5 points)

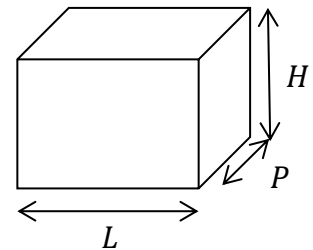
La conservation d'hippocampes en aquarium est généralement très difficile et réservée aux aquariophiles expérimentés. En effet, ces espèces sont souvent très fragiles, ont un régime alimentaire complexe et sont très sensibles aux variations de températures. Par exemple, l'hippocampe pygmée de Denise, originaire des eaux tropicales de l'océan Pacifique, vit dans des eaux salées dont la température doit rester comprise entre 24 et 28 °C.

Dans cet exercice, on s'intéresse à la régulation de la température d'un aquarium dont on voudrait qu'il puisse accueillir des hippocampes pygmées.

L'aquarium étudié est décrit dans le document 1 ci-dessous. Il est fermé par un couvercle. Ses parois latérales et son couvercle sont en plexiglass, un matériau plastique. Il est placé dans une pièce dont l'air ambiant est à une température constante de 20 °C. Cette température est sensiblement plus basse que celle de 26 °C souhaitée pour l'eau de l'aquarium.

Document 1 – Description de l'aquarium

- Hauteur : $H = 0,40$ m
- Largeur : $L = 0,60$ m
- Profondeur : $P = 0,40$ m
- Parois en plexiglass (PMMA) :
 - Épaisseur : $e_{\text{paroi}} = 8,0$ mm = $8,0 \times 10^{-3}$ m
 - Conductivité thermique : $\lambda_{\text{PMMA}} = 0,17$ W · m⁻¹ · °C⁻¹
- Température souhaitée pour l'eau de l'aquarium : $\theta_{\text{eau}} = 26$ °C
- Température de l'air ambiant : $\theta_{\text{air}} = 20$ °C (supposée constante)



Afin de stabiliser la température de l'eau, un système de chauffage électrique est introduit. Il est combiné à un dispositif de circulation d'eau pour avoir une température de l'eau uniforme dans l'aquarium.

Dans un premier temps, on souhaite déterminer la puissance que doit fournir ce système de chauffage électrique pour maintenir la température de l'eau. Pour cela, il est nécessaire d'estimer les pertes thermiques que le système de chauffage doit permettre de compenser.

On considère que les pertes thermiques se font principalement au travers des parois de l'aquarium.

Q1- Nommer les trois modes de transfert thermique pouvant contribuer au refroidissement de l'eau de l'aquarium.

Q2- Indiquer la température la plus basse que l'eau de l'aquarium est susceptible d'atteindre en l'absence de chauffage. Expliquer le raisonnement.

Dans la suite de l'exercice, on étudie plus particulièrement la contribution de la conduction thermique au travers des parois et du couvercle de l'aquarium.

À cet effet, on rappelle quelques lois dont on admet qu'elles sont valides dans la situation étudiée :

- Puissance thermique de conduction Φ (exprimée en watt) au travers d'une paroi de résistance R_{th} soumise à une différence de température $\Delta\theta$:

$$\Phi = \frac{\Delta\theta}{R_{th}}$$

- Résistance thermique R_{th} d'un ensemble de parois d'épaisseur e , et de surface totale S_T , réalisée dans un même matériau de conductivité thermique λ :

$$R_{th} = \frac{e}{S_T \cdot \lambda}$$

Par ailleurs, on considère que la conduction thermique se fait exclusivement par les parois latérales et le couvercle (la surface en contact avec la table ne contribue pas).

- Q3-** Montrer que la résistance thermique totale de l'aquarium, notée R_{th} , a une valeur proche de $4,6 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$.

Dans la suite de l'exercice, on utilisera : $R_{th} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$

- Q4-** En déduire que la puissance thermique P_{th} que le système de chauffage doit apporter à l'eau de l'aquarium pour maintenir la température a pour valeur $P_{th} = 130 \text{ W}$.

Pendant la journée, en particulier en période estivale, on envisage de chauffer l'aquarium avec le rayonnement du Soleil en plaçant l'aquarium devant une fenêtre bien exposée. Cela permettrait de ne pas utiliser le système de chauffage électrique.

Dans les conditions décrites, par une belle journée d'été, on peut estimer la puissance thermique d'origine solaire absorbée par l'eau de l'aquarium à environ $P_S = 30 \text{ W}$.

- Q5-** Avec cet apport énergétique (le système de chauffage étant éteint), indiquer qualitativement comment va évoluer la température de l'eau au cours de la journée.

Afin de préciser l'évolution de la température au cours de la journée, on réalise une étude dynamique. Grâce au dispositif de circulation d'eau, on suppose que la température de l'eau dans l'aquarium est la même partout. On note $\theta(t)$ cette température.

À l'instant $t = 0$:

- L'eau de l'aquarium est à la température θ_0 : $\theta(t = 0) = \theta_0 = 26 \text{ }^\circ\text{C}$.
- On place l'aquarium au Soleil. Il reçoit la puissance de rayonnement $P_S = 30 \text{ W}$.
- On coupe le système de chauffage électrique.

Par ailleurs, on suppose que la pièce dans laquelle se trouve l'aquarium est bien isolée et régulée en température, ce qui permet de supposer que la température de l'air ambiant est constante et égale à $\theta_{air} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

On note m la masse d'eau de mer dans l'aquarium et c la capacité thermique de cette eau.

- Q6-** Lister les puissances thermiques échangées par le système avec son environnement à l'instant t . Pour chaque puissance, préciser si elle est reçue ou perdue, et avec quel autre système elle est échangée.

En utilisant le premier principe de la thermodynamique appliqué à l'eau de l'aquarium, on établit l'équation dynamique du système :

$$m \cdot c \cdot \frac{d\theta(t)}{dt} + \frac{\theta(t)}{R_{th}} = \frac{\theta_{air}}{R_{th}} + P_S$$

En tenant compte de la condition initiale, la solution de cette équation s'écrit :

$$\theta(t) = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + (\theta_{air} + R_{th} \cdot P_S) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{avec } \tau = m \cdot c \cdot R_{th}$$

Données :

$$m = 100 \text{ kg} ; c = 3930 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} ; \theta_{air} = 20 \text{ °C} ; P_S = 30 \text{ W} ; R_{th} = 0,046 \text{ °C} \cdot \text{W}^{-1}.$$

- Q7-** Le temps τ est le temps caractéristique d'évolution du système. Estimer sa valeur.
- Q8-** Déterminer la valeur de la température finale θ_f vers laquelle tend la température de l'aquarium si on attend suffisamment longtemps.

On rappelle que la température initiale de l'aquarium est $\theta_0 = 26 \text{ °C}$.

- Q9-** Discuter la faisabilité d'utiliser uniquement le Soleil pour maintenir la température de l'aquarium entre 24 et 28 °C dans la journée.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Exercice 2 – Schéma de la lunette afocale

Indiquer la fonction de chaque lentille (objectif ou oculaire) dans les cadres sous les lentilles.

