

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2021

PHYSIQUE-CHIMIE

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 14 pages numérotées de 1/14 à 14/14.

L'annexe page 14 est à rendre avec la copie.

Le candidat traite 3 exercices : l'exercice 1 puis il choisit 2 exercices parmi les 3 proposés.

EXERCICE 1 commun à tous les candidats (10 points)

VOL D'UNE MONTGOLFIÈRE

Une montgolfière est un moyen de transport aérien constitué d'une nacelle pouvant contenir des passagers. Au-dessus de la nacelle, se trouvent :

- une enveloppe en nylon appelée le ballon dont on considère le volume constant ;
- un brûleur permettant de réaliser la combustion de propane dans le dioxygène de l'air ; ce propane est stocké dans des bonbonnes transportées dans la nacelle.

De nombreuses sorties sont proposées, d'une durée moyenne d'une heure. Une voiture est contrainte de suivre au sol la montgolfière pour récupérer les passagers et le matériel lors de l'atterrissage. En effet, le lieu d'atterrissage ne peut pas être connu de façon sûre au moment du départ : il est dépendant des conditions météorologiques.

Les objectifs de cet exercice sont :

- de déterminer la masse totale qu'il est possible d'embarquer dans la montgolfière ;
- de trouver l'autonomie de vol maximale possible avec la montgolfière.



Source : pixabay.com

On étudie dans cet exercice une enveloppe en nylon de modèle « M-77 » de 0,1 mm d'épaisseur, de volume $V = 2\,200\text{ m}^3$, à laquelle on accroche une nacelle de modèle « C-1 », de masse $m_{\text{nacelle}} = 56\text{ kg}$. La nacelle est capable d'embarquer jusqu'à trois personnes ainsi que quatre bonbonnes pesant chacune 40 kg et contenant 20 kg de propane chacune.

D'après le site Internet <https://escholarship.org/>

Données :

- intensité de la pesanteur terrestre : $g = 9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$;
- surface de l'enveloppe du ballon : $S = 847\text{ m}^2$;
- masse par unité de surface de l'enveloppe en nylon : $\varphi_{\text{nylon}} = 65\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$;
- constante du gaz parfait : $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Détermination de la masse totale qu'il est possible d'embarquer dans la montgolfière

Au cours d'un vol, la montgolfière se trouve à une altitude de 1,5 km. On considère que la pression p à l'intérieur du ballon est égale à la pression à l'extérieur du ballon. La figure 1 présente l'évolution de la pression de l'air en fonction de l'altitude. L'air est considéré comme un gaz parfait.

Le brûleur n'est pas actionné au moment où on étudie le système.

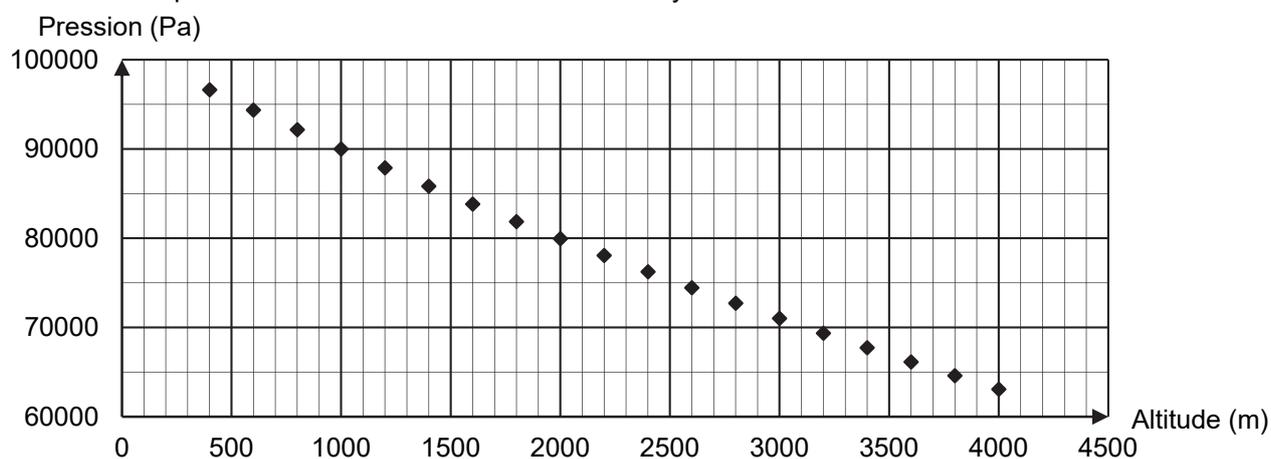


Figure 1. Pression de l'air en fonction de l'altitude

1.1. Étude du système « ballon ».

1.1.1. À l'aide de l'équation d'état du gaz parfait, exprimer la masse volumique de l'air contenu dans le ballon ρ_{int} en fonction de la pression p , M_{air} , R et T , la température de l'air contenu dans le ballon.

1.1.2. Montrer que la valeur de la masse volumique de l'air contenu dans le ballon ρ_{int} lorsque le ballon est à une altitude de 1,5 km est de l'ordre de $0,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. On suppose que la température de l'air à l'intérieur du ballon à l'instant où on étudie le système est à 373 K.

1.2. Étude du système « montgolfière ».

On suit le déplacement du centre de masse G de la montgolfière. On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen muni d'un repère d'espace (O, \vec{i}, \vec{k}) présenté sur la figure 2. L'origine au point O est au niveau du sol, au point de décollage de la montgolfière.



Figure 2. Système d'axes et vecteurs unitaires associés au référentiel terrestre

On considère qu'il s'exerce seulement deux forces sur le système {montgolfière} composé de la nacelle, de son chargement et du ballon :

- le poids \vec{P} ;
- la poussée d'Archimède qui modélise l'action de l'air sur le ballon : $\vec{P}_A = \rho_{\text{ext}} \times V \times g \times \vec{k}$ où ρ_{ext} représente la masse volumique de l'air extérieur et V représente le volume total de la montgolfière, dont on considère qu'il est égal au volume du ballon.

On considère que la masse d'air présente dans le ballon est constante et que la montgolfière, de masse totale m , reste immobile. À la température locale et à l'altitude du vol de 1,5 km, la masse volumique de l'air extérieur au ballon vaut $1,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que la masse volumique de l'air à l'intérieur du ballon vaut $0,80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.2.1. Représenter les deux forces s'exerçant sur la montgolfière dans le cas où elle est immobile dans le référentiel terrestre, sans souci d'échelle en utilisant le système d'axes de la figure 2. Justifier.

1.2.2. Donner l'expression vectorielle du poids \vec{P} de la montgolfière.

1.2.3. Établir l'expression vectorielle de la poussée d'Archimède \vec{P}_A en fonction de g , m et \vec{k} .

1.2.4. En déduire la masse totale embarquée dans la nacelle à cette altitude. Commenter.

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.

2. Détermination de l'autonomie maximale de vol de la montgolfière

En réalité, la montgolfière ne reste pas à une altitude constante. Son altitude varie autour d'une altitude moyenne, au gré de l'actionnement du brûleur par le pilote. L'utilisation du brûleur est nécessaire pour maintenir une altitude moyenne constante.

On considère que la montgolfière est en vol, stabilisée à une altitude moyenne de 1,5 km. La température extérieure est $T_{\text{ext}} = 278 \text{ K}$ au cours d'un vol.

On cherche à établir le bilan énergétique entre le système {air à l'intérieur de l'enveloppe + enveloppe} et le milieu extérieur.

2.1. Nommer les trois modes de transferts thermiques. Caractériser qualitativement ces trois modes.

La figure 3 présente les transferts thermiques qui ont lieu entre le système {ballon} et le milieu extérieur. On rappelle que le ballon représente l'enveloppe en nylon et l'air contenu à l'intérieur. En régime stationnaire, la montgolfière est en équilibre thermique.

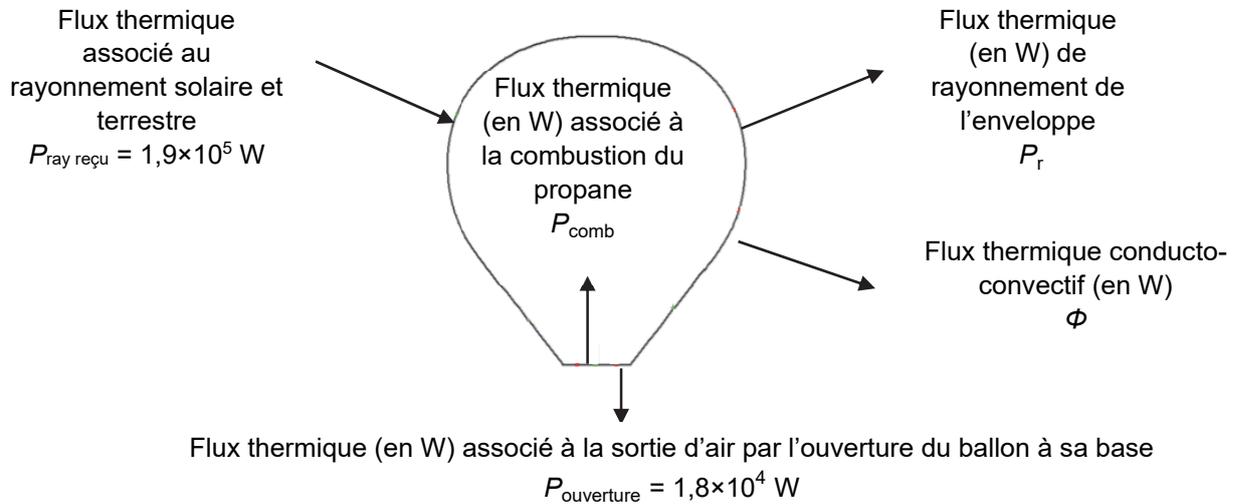


Figure 3. Bilan de puissance du système

2.2. À l'aide de la figure 3, établir une relation littérale entre les flux thermiques impliqués pour le système lorsque la montgolfière est à l'équilibre thermique.

Une partie du transfert thermique a lieu sous forme de rayonnement de l'enveloppe vers le milieu extérieur.

Le calcul du flux thermique rayonné se fait grâce à la relation de Stefan-Boltzmann : $P_r = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S \cdot T^4$ avec :

- P_r le flux thermique rayonné ;
- ε le coefficient d'émissivité constant sans unité, pour l'enveloppe du ballon : $\varepsilon = 0,87$;
- σ la constante de Stefan : $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$;
- S la surface de l'enveloppe ;
- T la température de surface de l'enveloppe en K.

De plus, les mouvements de l'air extérieur le long de l'enveloppe sont à l'origine d'un flux thermique transféré vers l'extérieur par un phénomène de conducto-convection que l'on peut calculer grâce à la relation suivante : $\Phi = \frac{\Delta T}{R_{th}}$

- Φ représente le flux thermique perdu par le système par conducto-convection en W ;
- ΔT représente la différence de température entre l'enveloppe et le milieu extérieur en K ;
- R_{th} représente la résistance thermique associée au flux thermique entre l'enveloppe et le milieu extérieur : $R_{th} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

D'après l'étude, dans ces conditions, la température de l'enveloppe vaut $T = 325 \text{ K}$, température intermédiaire entre celle de l'air à l'intérieur du ballon et celle de l'air à l'extérieur du ballon.

2.3. Calculer le flux thermique par rayonnement P_r émis par l'enveloppe vers le milieu extérieur.

2.4. Calculer le flux conducto-convectif Φ .

2.5. En déduire que la valeur du flux thermique P_{comb} associé à la combustion du propane en régime de croisière est de l'ordre de $4 \times 10^5 \text{ W}$.

Le flux thermique associé à la combustion du propane n'est pas libéré de façon continue. En effet, la combustion du propane n'a lieu que lorsque le brûleur fonctionne. L'énergie de combustion massique du propane est : $E_{comb} = 46,4 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Le pilote actionne le brûleur pendant une durée τ selon le fonctionnement décrit sur la figure 4. Lorsque le brûleur est en fonctionnement, 68 grammes de propane sont brûlés chaque seconde.

2.6. Montrer que le flux thermique associé à la combustion du propane lorsque le brûleur est en fonctionnement est de l'ordre de 3×10^6 W.

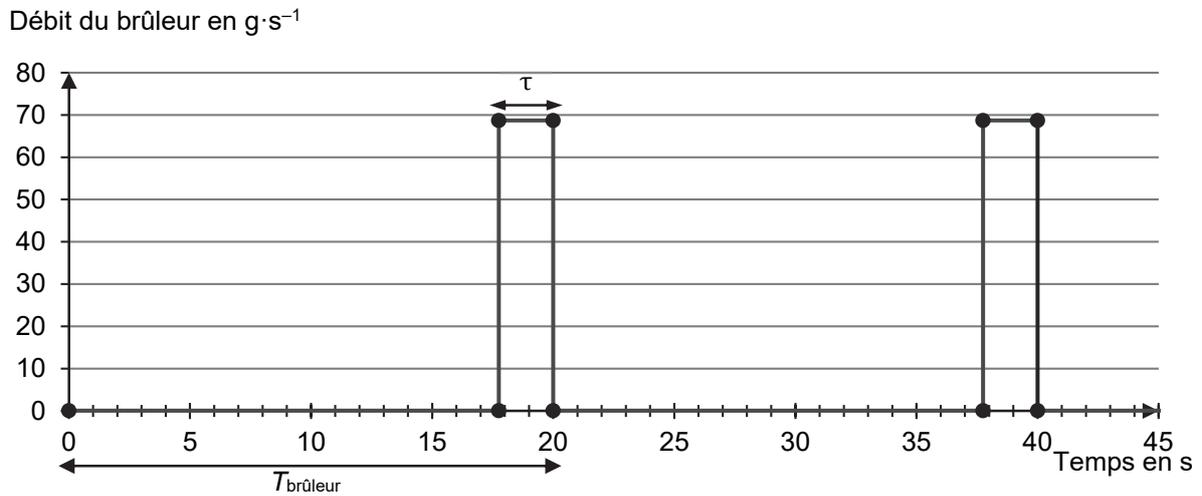


Figure 4. Débit de sortie du propane du brûleur en fonction du temps

2.7. Dans les conditions de l'étude, déterminer la durée maximale de vol qu'il est possible de réaliser à l'aide du propane embarqué dans la montgolfière. Commenter.

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.

EXERCICES au choix du candidat (5 points)

Vous indiquerez sur votre copie les 2 exercices choisis :
exercice A ou exercice B ou exercice C

EXERCICE A - L'ENCRE ET SON EFFACEUR

Mots-clés : dosage par étalonnage ; cinétique chimique

L'encre bleue utilisée dans les stylos-plume contient, entre autres, du bleu d'aniline qui contribue à sa couleur. C'est cette couleur qui doit disparaître lors de l'utilisation d'un effaceur.

Dans un premier temps, l'objectif de l'exercice est l'étude du bleu d'aniline, la détermination de sa masse dans une cartouche d'encre, et dans un second temps, l'étude de la vitesse de disparition de l'encre lorsqu'on efface.

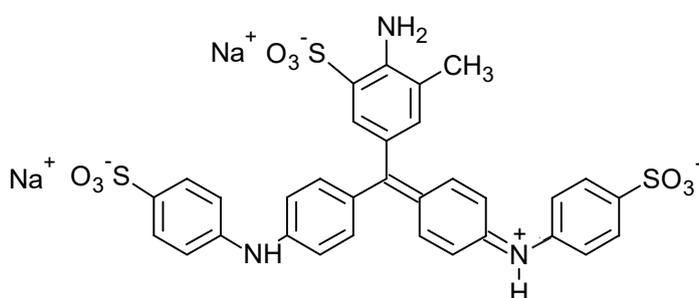


Figure 1. Formule topologique du bleu d'aniline dans l'eau, ($2 \text{ Na}^+(\text{aq})$; $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3^{2-}(\text{aq})$)

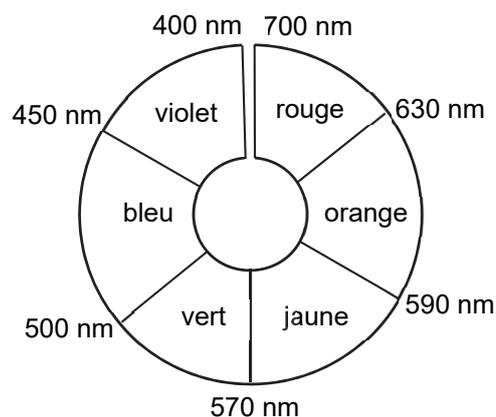


Figure 2. Cercle chromatique

Pour simplifier, on note, dans la suite de l'exercice, le bleu d'aniline ($2 \text{ Na}^+(\text{aq})$; $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq})$). On suppose que seuls les ions $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq})$ sont responsables de la couleur de l'encre.

Données :

- masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

hydrogène	oxygène	sodium	soufre	bleu d'aniline
1,0	16,0	23,0	32,0	737,7

- couple oxydant / réducteur associé au bleu d'aniline : $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq}) / \text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$;
- couple oxydant / réducteur hydrogénosulfate / hydrogénosulfite : $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$;
- les solutions aqueuses d'ions $\text{H}_3\text{Bleu}^{2-}(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ sont incolores.

1. Le bleu d'aniline.

Pour caractériser la couleur du bleu d'aniline d'une cartouche d'encre, on vide intégralement une cartouche d'encre dans une fiole jaugée de 200,0 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S_{encre} dont on réalise le spectre grâce à un spectrophotomètre qui est représenté figure 3.

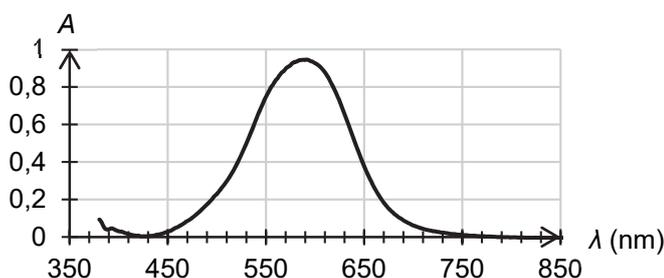


Figure 3. Spectre d'absorption de la solution d'encre S_{encre}

1.1. Justifier la couleur de la solution S_{encre}.

Pour déterminer la masse en bleu d'aniline dans la cartouche d'encre dans la solution S_{encre}, on réalise une solution mère S₀ à une concentration en bleu d'aniline de $c_0 = 6,78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À partir de la solution mère S₀, on réalise plusieurs solutions filles :

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Volume prélevé de la solution mère V ₀ (mL)	10,0	20,0	25,0	33,0	50,0
Volume de la solution fille V _f (mL)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Concentration en quantité de matière de la solution fille c _f (mol·L ⁻¹)	$6,78 \times 10^{-5}$...	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$
Absorbance	0,322	0,584	0,882	1,195	1,489

1.2. Nommer la verrerie nécessaire pour réaliser la solution fille S₁.

1.3. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière de la solution fille S₂ manquante dans le tableau de valeurs.

On représente l'absorbance des différentes solutions filles en fonction de la concentration en bleu d'aniline, mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 590 \text{ nm}$ retenue pour l'étude.

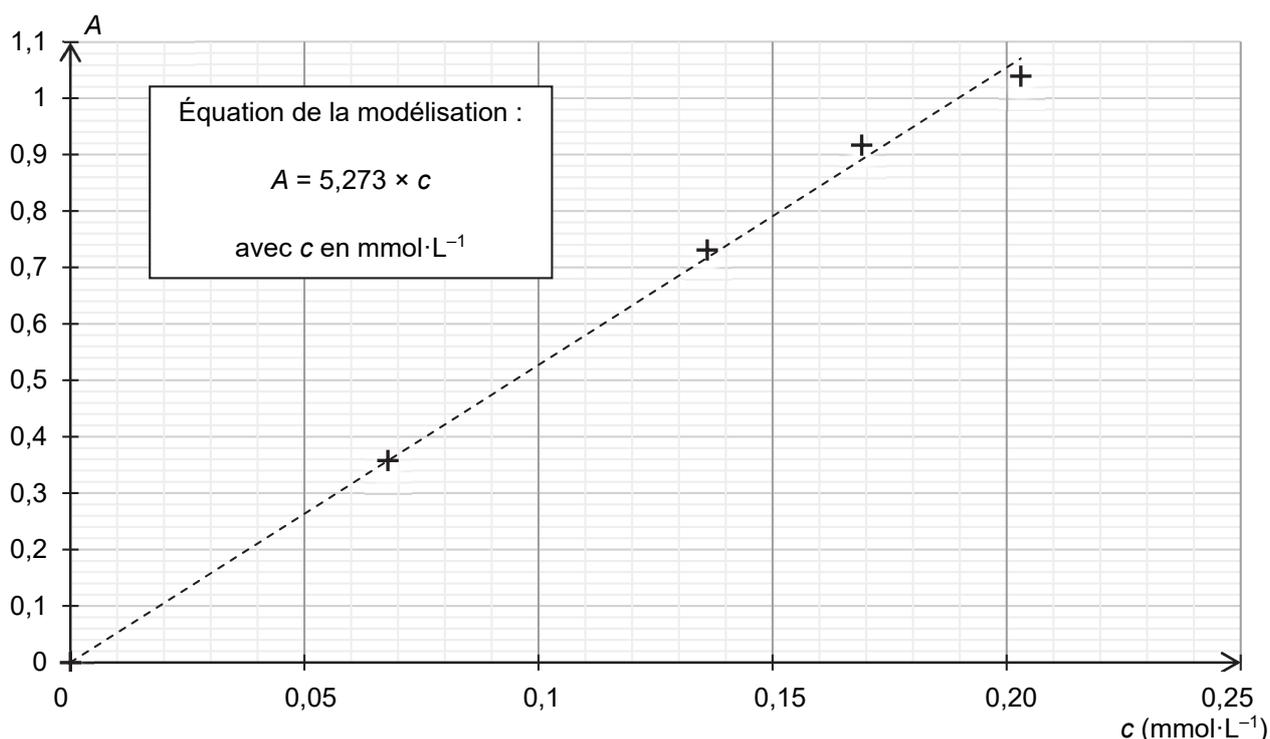


Figure 4. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en bleu d'aniline

1.4. À la longueur d'onde retenue pour l'étude, l'absorbance de la solution S_{encre} est égale à 0,9. Déterminer la masse de bleu d'aniline contenue dans une cartouche d'encre.

2. Étude de l'effacement de l'encre

L'effaceur d'encre contient une solution d'hydrogénosulfite de sodium qui réagit avec le bleu d'aniline. On souhaite étudier la transformation qui a lieu lorsqu'on efface l'encre à l'aide de l'effaceur.

2.1. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre les ions $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ et les ions $\text{HBleu}^{2-}(\text{aq})$.

2.2. Justifier l'utilité de la présence dans l'effaceur d'une solution contenant des ions hydrogénosulfite.

Pour étudier la cinétique de cette transformation, on réalise le protocole suivant :

- on prépare 100,0 mL d'une solution d'encre en mettant 5 gouttes d'encre qu'on dilue dans une fiole jaugée que l'on complète avec de l'eau ;
- on mélange 4 mL de la solution d'encre avec 1 mL de solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium de concentration $9,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- on suit l'évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ obtenue en fonction du temps (figure 5).

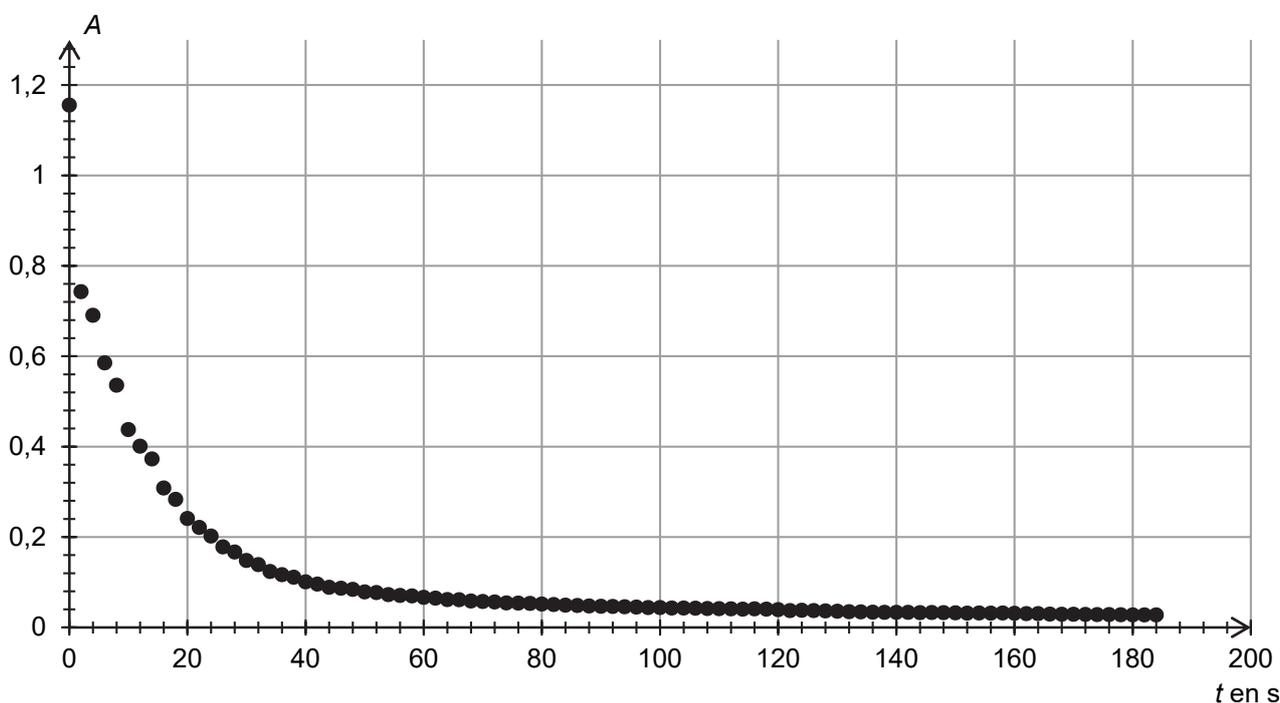


Figure 5. Évolution de l'absorbance de la solution $S_{\text{mélange}}$ en fonction du temps, à la longueur d'onde retenue pour l'étude

2.3. Une cartouche d'encre de 0,75 mL contient 25 mg de bleu d'aniline. Sachant que 20 gouttes d'encre ont un volume de 1 mL, déterminer le réactif limitant de la transformation. Commenter.

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. Cette question est indépendante de la suite de l'étude.

2.4. Estimer le temps de demi-réaction. Commenter le résultat.

EXERCICE B - ÉTUDE D'UNE PILE AU LABORATOIRE

Mots-clés : piles ; évolution d'un système

Chaque année en France, 1,3 milliard de piles sont vendues dans le commerce. Petits réservoirs d'énergie, elles constituent des objets indispensables au quotidien. L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement d'une pile réalisée au laboratoire et de comparer sa capacité électrique à celle d'une pile AA vendue dans le commerce, photographiée ci-contre.



Photographie de piles AA de capacité 2800 mAh

Données :

- masses molaires :

espèce chimique	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃
masse molaire en g · mol ⁻¹	27,0	342,15

- couples oxydants-réducteurs : (Cu²⁺(aq) / Cu(s)) et (Al³⁺(aq) / Al(s)) ;
- charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C ;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹ ;
- 1 mAh = 3,60 C.

Pour réaliser la pile étudiée, deux solutions aqueuses sont préparées : une de sulfate d'aluminium notée S, et une de sulfate de cuivre (Cu²⁺(aq) ; SO₄²⁻(aq)), notée S', toutes les deux sont à la concentration en soluté apporté de $C = 0,100$ mol · L⁻¹. Le sulfate d'aluminium est un solide de formule Al₂(SO₄)₃(s), disponible sous forme de poudre.

1. Rédiger le protocole expérimental précis à mettre en œuvre pour préparer 50,0 mL de la solution S à partir du sulfate d'aluminium en poudre.
2. Calculer les concentrations en quantité de matière en ions aluminium Al³⁺(aq) et en ion sulfate SO₄²⁻(aq) dans la solution S.

La pile est assemblée selon le schéma de la figure 1 représenté ci-dessous :

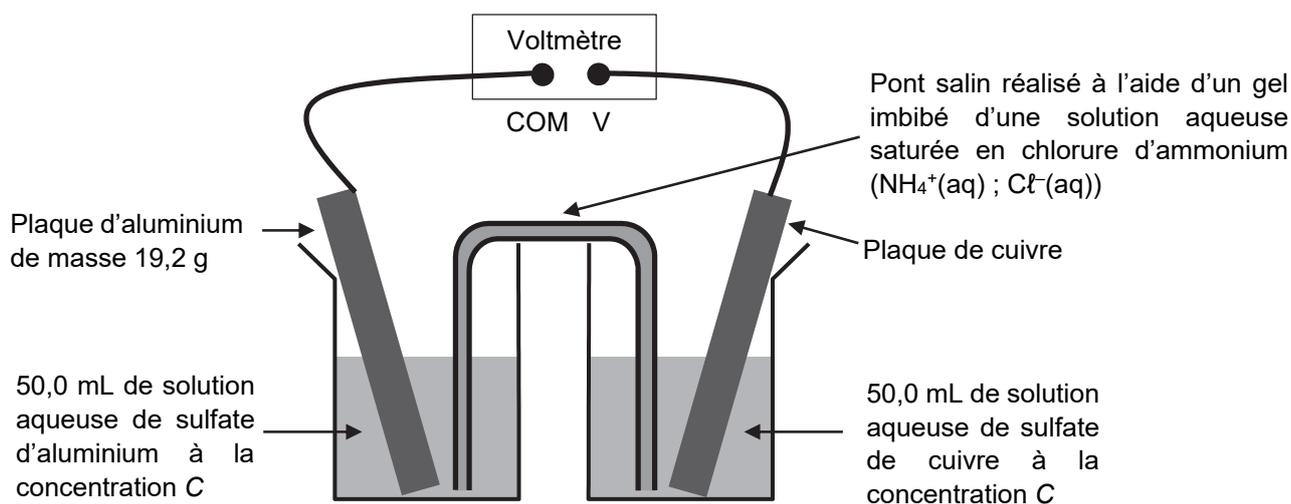


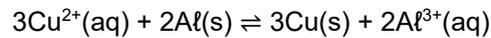
Figure 1. Schéma de la constitution de la pile

Pour déterminer la polarité de la pile ainsi constituée, un voltmètre est relié aux deux plaques métalliques. La borne COM du voltmètre est reliée à la plaque d'aluminium. Dans ces conditions, la tension mesurée aux bornes de la pile vaut $U = 0,92$ V.

3. Déterminer le pôle positif de la pile à l'aide du montage expérimental de la figure 1.

Dans la suite de l'étude, le voltmètre est retiré puis est remplacé par un conducteur ohmique de résistance R .

4. Compléter le schéma fourni **EN ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** en y indiquant la polarité de la pile, le sens du courant électrique et le sens de circulation des porteurs de charge dans la pile et à l'extérieur de la pile lors de son fonctionnement.
5. Établir les équations modélisant les réactions aux électrodes lors du fonctionnement de la pile. En déduire que l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile s'écrit :



La constante d'équilibre K associée à cette réaction a pour valeur $K \approx 10^{200}$, à 25 °C.

6. Montrer que la valeur initiale du quotient de réaction du système vaut $Q_r = 40$. Conclure quant à l'évolution du système.
7. Capacité électrique de la pile.
 - 7.1. Déterminer quel est le réactif limitant.
 - 7.2. Déterminer la capacité électrique Q de la pile du laboratoire, puis la comparer aux piles commerciales de type « AA ».
8. Identifier un paramètre de la composition de la pile de laboratoire qu'il faudrait faire évoluer pour augmenter la capacité électrique de la pile, en précisant comment ce paramètre doit évoluer. Justifier.

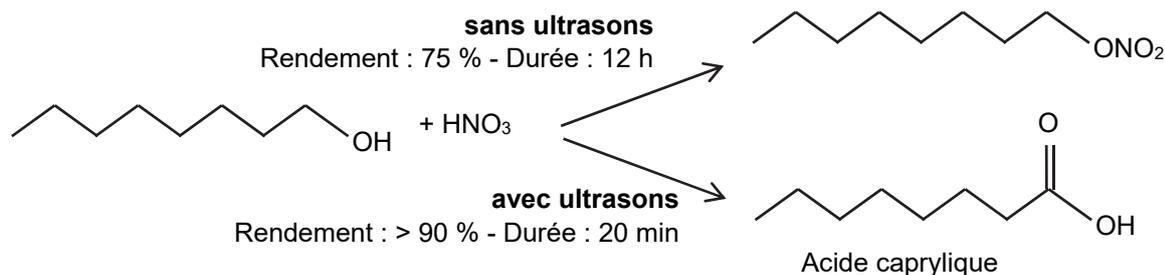
EXERCICE C - SYNTHÈSE DE L'ACIDE CAPRYLIQUE PAR SONOCHIMIE

Mots-clés : réactions acide-base ; synthèse organique ; spectroscopie IR

Le terme « sonochimie » est utilisé pour décrire les transformations chimiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par des ultrasons dont la fréquence doit être comprise entre 20 kHz et 1 MHz.

La sonochimie permet de réaliser des transformations chimiques à haut rendement et de minimiser la quantité de déchets. Dans certains cas, l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des produits différents de ceux obtenus sans ultrasons.

On s'intéresse à la transformation entre l'octan-1-ol et l'acide nitrique en présence ou absence d'ultrasons. Les schémas correspondants aux deux transformations sont représentés ci-dessous :



Données :

- caractéristiques physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu :

Espèce chimique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹)
octan-1-ol	130	0,82
acide nitrique	63	solution aqueuse à 65 % en masse d'acide nitrique : 1,4
acide caprylique	144	-

- données de spectroscopie IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (F : forte – m : moyenne)
C = O cétone ou aldéhyde	1650 - 1730	F
C _{tri} – H aldéhyde	2700 - 2900	m
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	F à m
C = O acide carboxylique	1680 - 1720	F
C = O ester	1730 - 1750	F
O – H _{lié} alcool	3200 - 3450	F
O – H _{libre} alcool	3600 - 3700	F

- pK_A du couple acide-base auquel appartient l'acide caprylique, à 25°C : 4,9
- Masse volumique de l'eau : 1 g·mL⁻¹

1. L'acide caprylique

- 1.1. Recopier la formule topologique de l'acide caprylique et entourer son groupe caractéristique. Nommer la fonction chimique associée.
- 1.2. L'acide caprylique, noté R-CO₂H, est naturellement présent dans la noix de coco et est très peu soluble dans l'eau. À 25°C, on dissout 0,68 g d'acide caprylique dans 1,00 L d'eau. Le pH de la solution obtenue est de 3,6.
 - 1.2.1. Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant la transformation entre l'acide caprylique et l'eau.
 - 1.2.2. Déterminer le taux d'avancement de cette transformation. En déduire si l'acide caprylique est un acide fort ou un acide faible.
 - 1.2.3. Représenter le diagramme de prédominance du couple auquel appartient l'acide caprylique. En déduire la forme prépondérante dans la solution préparée.

2. Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

La synthèse de l'acide caprylique peut être réalisée par sonochimie à partir d'octan-1-ol et d'acide nitrique. Un capteur permet de visualiser le signal à la sortie de l'émetteur d'ultrasons en fonction du temps (figure 1).

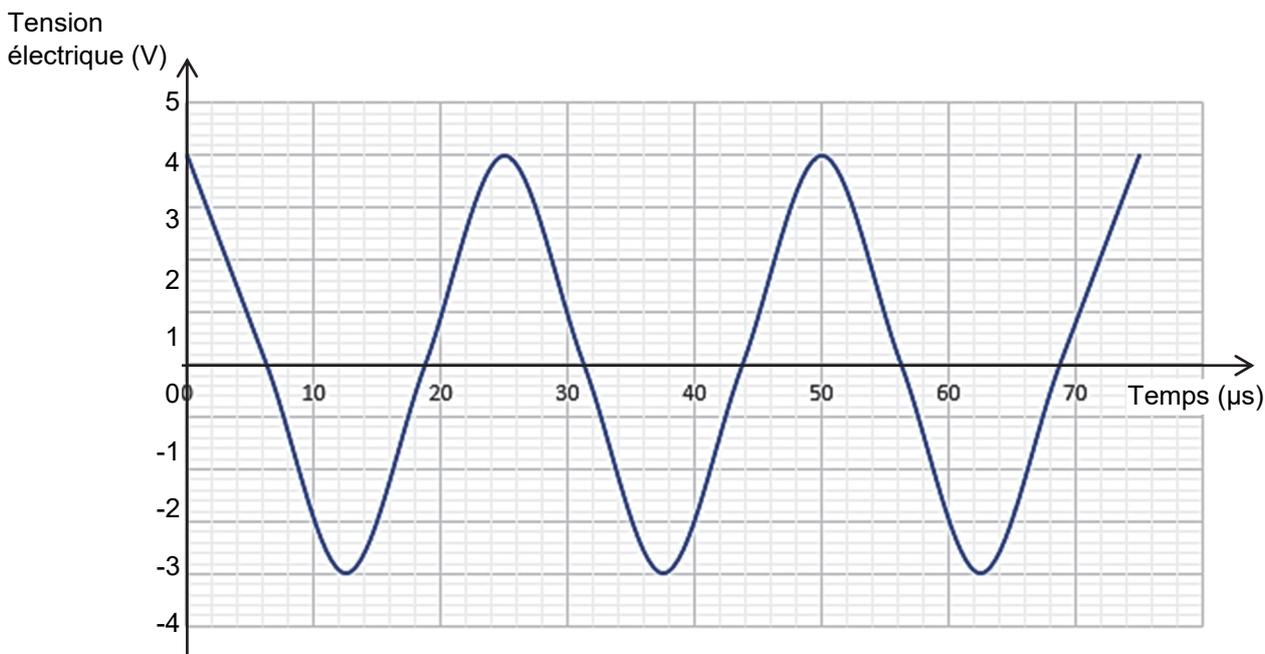


Figure 1. Évolution de la tension électrique en fonction du temps

- 2.1. Justifier que ces ultrasons peuvent être utilisés en sonochimie.

On introduit 6,3 mL d'octan-1-ol et 3,6 mL d'un mélange aqueux d'acide nitrique à 65 % en masse dans un ballon placé dans le bac à ultrasons. La température est maintenue à 25°C. Au bout de vingt minutes, le générateur d'ultrasons est éteint. On ajoute de l'éther diéthylique et on récupère la phase organique. Après ajout de sulfate de magnésium anhydre et filtration de la phase organique, le solvant est évaporé. La masse expérimentale du produit obtenu est égale à 5,5 g.

2.2. Le milieu réactionnel initial comporte deux phases. Donner la nature et la position relative de chacune des phases. Justifier.

2.3. Citer deux avantages de la sonochimie.

Afin d'identifier le produit obtenu, on enregistre son spectre IR (figure 2).

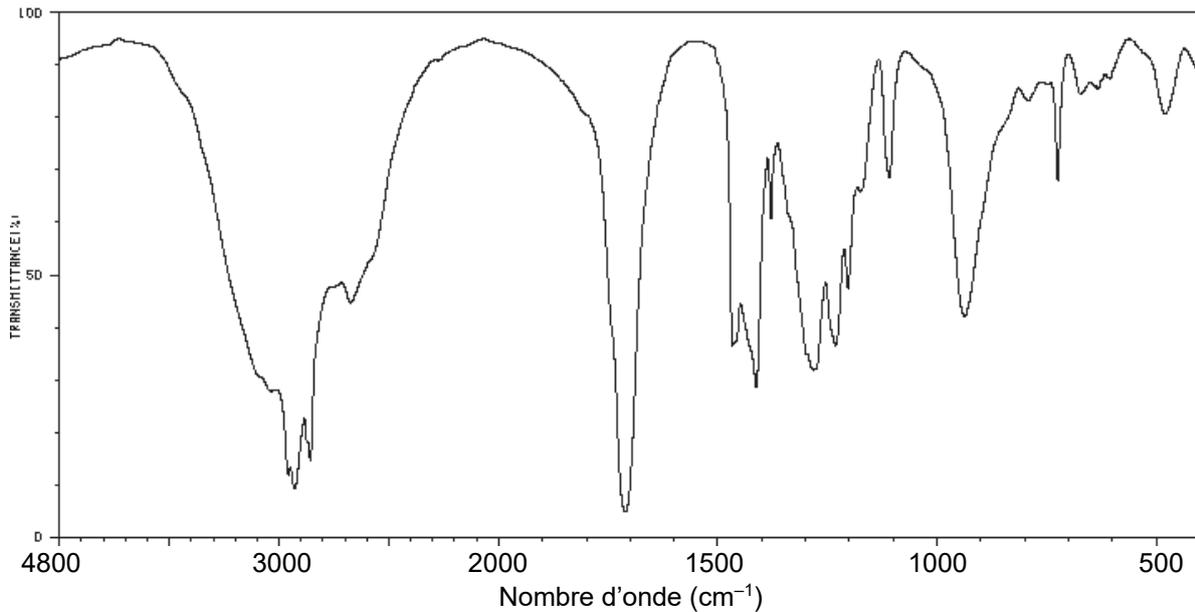


Figure 2. Spectre IR du produit obtenu par sonochimie

2.4. Montrer que le spectre IR obtenu peut être celui de l'acide caprylique.

2.5. Calculer le rendement de la synthèse réalisée. Commenter.

