

« Révision 01 »

EXERCICE 1 commun à tous les candidats (10 points)

LE SEL D'OSEILLE.

Le sel d'oseille est une substance chimique présente sous forme d'un solide cristallin blanc, incolore et inodore. Il était historiquement extrait de certaines plantes telles que l'oseille ou la rhubarbe. On le nomme aussi, en nomenclature officielle, l'acide éthanedioïque ou plus communément acide oxalique. Cette substance est actuellement utilisée dans l'industrie pour la création de polymères mais peut être aussi employée dans de nombreux autres domaines : produit nettoyant, répulsif à frelon en apiculture, etc.

L'objectif de cet exercice est de valider deux hypothèses sur le type d'acidité de l'acide oxalique puis dans un second temps de retrouver la formulation de cet acide dans un produit ménager.

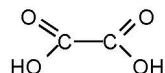
1. Première hypothèse : l'acide oxalique est un diacide fort.

Données :

- Tableau regroupant les électronégativités des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène :

	Carbone	Oxygène	Hydrogène
Électronégativité	2,55	3,44	2,20

- Formule semi-développée de l'acide oxalique :



- 1.1. Donner la définition d'une espèce acide selon Brønsted puis, justifier le terme diacide pour l'acide oxalique.
- 1.2. Représenter sur votre copie la représentation de Lewis de l'acide oxalique ainsi que celle de l'une des deux autres formes acido-basiques. Justifier le caractère acide des atomes d'hydrogène dans la molécule.
- 1.3. Donner les deux couples acide/base associés à l'acide oxalique puis donner la particularité de l'espèce chimique présente dans les deux couples.

Au laboratoire, on mesure la valeur du pH d'une solution d'acide oxalique de concentration en acide apporté C_0 égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La valeur du pH obtenu est de 1,47.

On souhaite modéliser la transformation chimique entre l'acide oxalique et l'eau en émettant l'hypothèse que l'acide oxalique se comporte comme un diacide fort. On notera $\text{AH}_2(\text{aq})$ l'acide oxalique et $\text{A}^{2-}(\text{aq})$ l'ion oxalate.

- 1.4. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.

- 1.5. En déduire que, dans le cas de l'hypothèse précédente, la valeur de la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est égale à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On pourra s'appuyer sur un tableau d'avancement.

Donnée :

- La concentration standard c° est égale à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 1.6. À l'aide du résultat précédent, calculer la valeur du pH théorique de la solution puis, justifier l'hypothèse que l'acide oxalique est un diacide fort n'est pas valide.

2. Deuxième hypothèse : l'acide oxalique se comporte comme un monoacide faible en solution.

Données :

- La concentration en acide apporté C_0 de la solution d'acide oxalique est égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Valeur du pK_a de la première acidité : $pK_{a1} = 1,2$.
- Équation de la réaction associée à la première acidité :

$$\text{AH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{AH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$
- Rappel de la valeur expérimentale du pH de la solution d'acide oxalique : $pH_{\text{exp}} = 1,47$.

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'espèce AH^- avec l'eau associée à la deuxième acidité.

- 2.2. À l'aide de la figure 1, déterminer la valeur du pK_a de la deuxième acidité de l'acide oxalique.

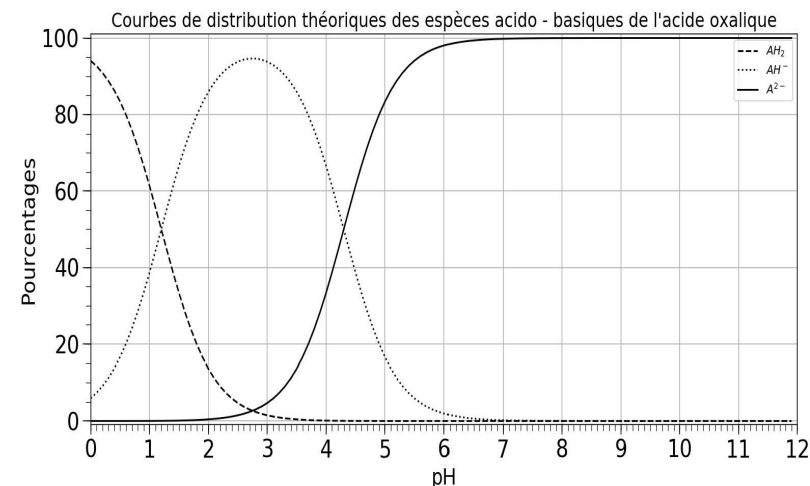


Figure 1 : Diagramme théorique de distribution des différentes espèces acido-basiques de l'acide oxalique

2.3. À l'aide de la figure 1 et de la valeur du pH réel de la solution, donner le pourcentage approximatif de chaque espèce présente dans la solution puis, justifier que l'on peut émettre l'hypothèse selon laquelle l'acide oxalique se comporte comme un monoacide.

Dans le cadre de cette deuxième hypothèse, nous allons essayer de retrouver la valeur du pH théorique de la solution.

2.4. À partir de l'équation de la réaction présentée en données, exprimer la constante d'acidité K_{a1} en fonction de la concentration des différentes espèces chimiques à l'équilibre.

2.5. À l'aide la question précédente, justifier que la concentration en ion oxonium, notée h , vérifie l'équation du second degré suivante :

$$h^2 + K_{a1} \cdot h - K_{a1} \cdot C_0 = 0 \quad \text{avec } h = [H_3O^+]_{eq}$$

Pour retrouver la concentration en ions oxonium, nous utilisons un code python incomplet donné en figure 2 permettant de calculer directement la concentration h en ions oxonium, ainsi que la valeur du pH théorique de la solution.

	code python
1	import math
2	pKa1=float(input("pKa1 du couple : "))
3	concentration=float(input("Concentration apportée en mol/L : "))
4	Ka1=
5	### Coefficients du polynome du deuxieme degre
6	a = 1
7	b = Ka1
8	c = -Ka1*concentration
9	### Calcul du discriminant
10	Delta=b**2-4*a*c
11	### Solution pour [H3O+]
12	h=(-b +sqrt(Delta))/(2*a)
13	### pH final
14	pH = -math.log10(h)
15	### Ecriture des resultats
16	print ('h=',format(h,"3.2E"), "mol/L", ' ', "pH final :",round(pH,2))
	résultat du code
	h= 3.29E-02 mol/L pH final : 1.48

Figure 2. Code python permettant de calculer la concentration h en ions oxonium et la valeur du pH théorique de la solution.

2.6. Compléter la ligne 4 du code python par la formule permettant au programme de calculer la valeur de la constante d'acidité K_{a1} .

2.7. À l'aide du résultat calculé par python et des données, justifier le fait que l'acide oxalique se comporte bien comme un monoacide faible.

3. Formulation de l'acide oxalique.

Lors de l'achat de l'acide oxalique, on peut le trouver sous deux formes différentes. Dans un cas, il peut être pur et dans l'autre, il peut se trouver sous forme dihydraté. Un agent de laboratoire trouve un récipient contenant un solide blanc portant une étiquette avec la mention «acide oxalique» sans aucune autre précision.

Ne sachant pas si le produit est dihydraté ou non, il décide de faire un titrage par suivi pH-métrique d'une solution aqueuse de ce solide. Pour cela, il fabrique une solution connue par dissolution d'une masse d'acide oxalique $m = 0,27$ g avec une incertitude-type $u(m) = 0,01$ g dans une fiole jaugée de volume $V = 100,0$ mL avec une incertitude-type $u(V) = 0,1$ mL.



Données :

➤ L'incertitude $u(X)$ sur une grandeur X lorsqu'elle est obtenue à partir d'autres grandeurs indépendantes s'écrit pour l'opération division :

$$\text{si } X = \frac{Y}{Z} \text{ alors } u(X) = X \cdot \sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}$$

$u(X)$ est aussi appelée incertitude-type composée pour l'opération division. Les autres incertitudes-types sont souvent issues de l'évaluation de type B (une seule mesure).

➤ Tableau regroupant des informations sur les deux formulations de l'acide oxalique

	acide oxalique pur	acide oxalique dihydraté
formule brute	$C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	90,0	126
pictogramme de sécurité		
	toxicité aiguë	toxicité
utilisation	dans l'industrie	produit ménager

3.1. Calculer la concentration en masse C_m de la solution fabriquée accompagnée de son incertitude-type $u(C_m)$.

L'équation support du titrage est : $C_2H_2O_4 + 2 HO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2 H_2O$

3.2. Justifier le coefficient 2 devant l'ion hydroxyde dans l'équation de réaction.

3.3. Donner une caractéristique indispensable de la transformation chimique afin que l'on puisse l'utiliser lors d'un dosage par titrage direct.

3.4. Après avoir défini l'équivalence, donner la relation entre les quantités de matière des espèces titrée $n_{titrée}$ et titrante $n_{titrante}$ à l'équivalence.

L'agent de laboratoire prélève un volume V égal à 20,0 mL de la solution fabriquée précédemment. Il la titre à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $[HO^-] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe de dosage par titrage pH-métrique est présentée figure 3.

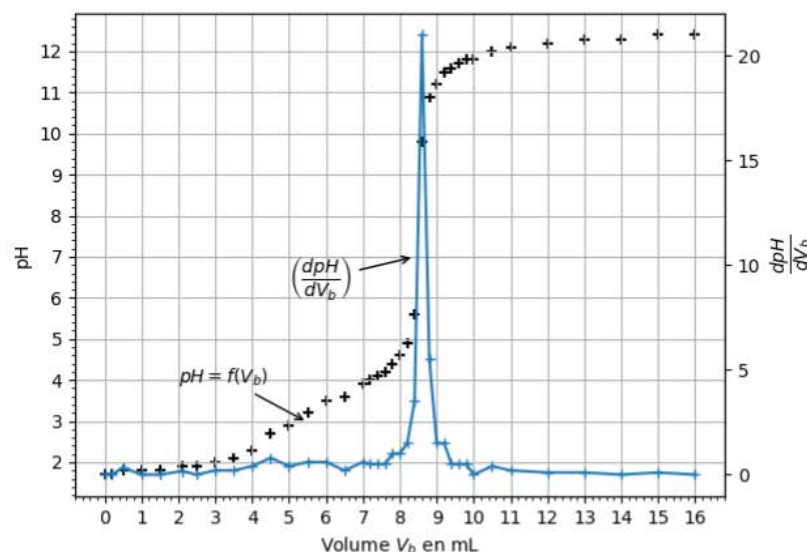


Figure 3 : Représentation graphique du pH et $\frac{dpH}{dV_b}$ en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium lors du titrage de l'acide oxalique par les ions hydroxyde

Données :

► Tableau regroupant une liste d'indicateurs colorés ainsi que leurs zones de virage

indicateur coloré	Couleur acide	Couleur basique	Zone de virage
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
Phénolphtaléine	incolore	rose	8,2 – 10
Hélianthine	rouge	jaune	3,1– 4,4

3.5. Proposer le nom d'un indicateur coloré convenable, ainsi que le changement de couleur obtenu lors de l'équivalence si l'agent de laboratoire avait choisi un titrage colorimétrique.

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

3.6. À l'aide de la figure 3, déterminer la concentration en quantité de matière en acide oxalique, puis justifier si le solide initial est dihydraté ou non.

EXERCICE 3 – ÉMILIE DU CHÂTELET, MADAME POMPON NEWTON (5 POINTS)

Madame Pompon Newton est le surnom donné à Émilie du Châtelet par Voltaire, son ami proche, en référence à sa coquetterie et à sa passion pour le travail de Newton. En effet, en utilisant un nouveau formalisme mathématique, elle traduit et commente l'œuvre de Newton *Philosophiæ naturalis principia mathematica* et ainsi permet la diffusion de la pensée de Newton dans toute l'Europe alors qu'elle est encore très peu connue à l'époque.

Voltaire écrit en préface : « cette traduction que les plus savants Hommes de France devaient faire et que les autres doivent étudier, une femme l'a entreprise et achevée à l'étonnement et à la gloire de son pays. [...] On a vu deux prodiges : l'un, que Newton ait fait cet ouvrage ; l'autre, que Dame [Émilie du Châtelet] l'ait traduit et l'ait éclairci. »

L'objectif de cet exercice est d'étudier les trois lois de Newton en s'appuyant sur des extraits de cette traduction.

PREMIERE LOI

Tout corps persévère dans l'état de repos ou de mouvement uniforme en ligne droite dans lequel il se trouve, à moins que quelque force n'agisse sur lui, & ne le contraigne à changer d'état.

« Tout corps persévère dans l'état de repos ou de mouvement uniforme en ligne droite dans lequel il se trouve, à moins que quelque force n'agisse sur lui, et ne le contraigne à changer d'état »

Figure 1. Extrait de Émilie du Châtelet, *Principes mathématiques de la philosophie naturelle tome second*, France, Édition Desaint, Saillant et Lambert, 1759.

Q1. Énoncer dans un langage plus actuel que celui de la figure 1 la première loi de Newton, aussi appelée principe d'inertie, ou donner les relations mathématiques qui la traduisent.

Un expérimentateur lâche dans l'air une plume et une boule de bowling d'une certaine hauteur. Dans l'air, la plume arrive en bas après la boule de bowling. La plume utilisée est photographiée figure 2.

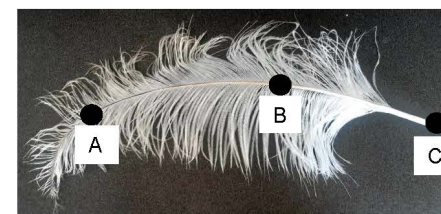


Figure 2. Photographie de la plume.

Q2. Choisir, parmi les points A, B ou C de la figure 2, celui qui représente le centre de masse G de la plume.

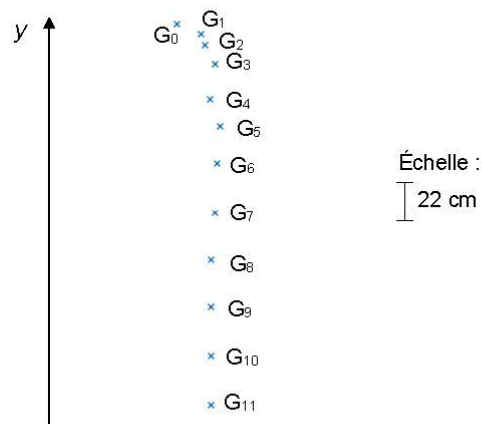


Figure 3. Chronophotographie du centre de masse G de la plume pour une chute dans l'air.

Dans la figure 3, l'intervalle de temps τ entre chaque point a une valeur égale à 0,085 s.

Q3. À l'aide la figure 3, calculer v_7 et v_9 , les valeurs des vitesses aux points G_7 et G_9 .

Dans la suite de l'exercice nous approximerons la portion du mouvement entre les points G_6 et G_{11} comme étant rectiligne uniforme. De plus, nous considérerons comme négligeable l'effet de la poussée d'Archimède, exercée par l'air sur la plume, devant les autres forces.

Données :

- L'intensité de la pesanteur terrestre g a une valeur égale à $9,81 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- La masse m de la plume a une valeur égale à 0,985 g.

Q4. Dresser la liste des forces qui s'appliquent à la plume lors de sa chute dans l'air. Puis donner, dans la portion du mouvement entre les points G_6 et G_{11} , en justifiant, la relation mathématique qui les lie. À l'aide des données, déduire par un calcul la valeur f de la force de frottement.

Voici ce qu'écrivait Émilie du Châtelet à propos de la deuxième loi du mouvement :

2°. Que le changement qui arrive dans le mouvement est toujours proportionnel à la force motrice, & se fait dans la direction de cette force.

« Que le changement qui arrive dans le mouvement est toujours proportionnel à la force motrice, et se fait dans la direction de cette force. »

Figure 4. Extrait issu de *Principes mathématiques de la philosophie naturelle* d'Émilie du Châtelet.

Q5. Énoncer dans un langage plus actuel la deuxième loi de Newton ou donner la relation mathématique qui la traduit.

La même expérience que précédemment a été réalisée mais cette fois la plume et la boule de bowling sont lâchées dans une chambre à vide, c'est-à-dire dans un espace hermétique où l'expérimentateur a retiré la quasi-totalité de l'air. L'influence des frottements peut alors être négligée.

D'une hauteur H , dans le vide, un dispositif permet de lâcher sans vitesse initiale et simultanément la boule de bowling et la plume. Ces deux objets frappent le sol exactement en même temps.

Dans la suite de l'exercice, on prendra l'origine des axes (Ox) et (Oy) au sol. L'axe (Oy) est dirigé vers le haut.

Q6. À l'aide de la deuxième loi de Newton, dans les conditions de la deuxième expérience, établir l'expression de l'altitude $y(t)$ d'un système en chute libre et montrer qu'elle est indépendante de sa masse m .

L'évolution de l'accélération, de la vitesse et de la position suivant l'axe vertical ont été représentées sur la figure 5.

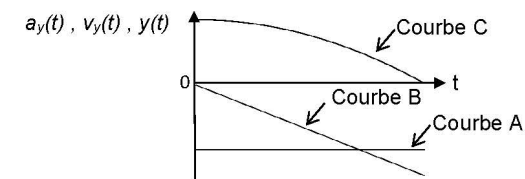


Figure 5. Courbes A, B, et C.

Q7. Attribuer chaque courbe (A, B et C) de la figure 5 à une coordonnée parmi les trois suivantes : $a_y(t)$, $v_y(t)$, $y(t)$.

Q8. La valeur de la vitesse v_d de l'objet est égale à $14 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ quand l'objet arrive à une distance $d = 20 \text{ cm}$ au-dessus du sol. En déduire la valeur de la hauteur H depuis laquelle les objets sont lâchés.

Extrait n°1. *Lorsque les corps sont jetés en haut, la gravité leur imprime des forces et leur ôte des vitesses proportionnelles au temps.*

Extrait n°2. *Si un cheval tire une pierre par le moyen d'une corde, il est également tiré par la pierre : car la corde qui les joint et qui est tendue des deux côtés, fait un effort égal pour tirer la pierre vers le cheval et le cheval vers la pierre ; et cet effort s'oppose autant au mouvement de l'un, qu'il excite le mouvement de l'autre.*

Extrait n°3. *Les projectiles par eux-mêmes persévèrent dans leurs mouvements, mais la résistance de l'air les retarde et la force de gravité les porte vers la Terre.*

Figure 6. Extraits issus de *Principes mathématiques de la philosophie naturelle* d'Emilie du Châtelet.

Q9. La figure 6 présente trois extraits qui servent à illustrer, chacun, une loi de Newton. Choisir parmi ces trois extraits celui qui illustre la troisième loi de Newton en précisant la ou les raisons de votre choix.