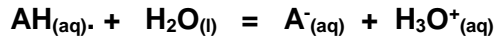


**Exercice 1 : Étude de différentes formes d'aspirine (5 points)****1. Étude d'une solution d'aspirine**

1.1 La quantité d'aspirine utilisée pour préparer cette solution est  $n = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{180} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

Puisqu'on a dissout le cachet pour obtenir une solution de volume  $V = 500,0 \text{ mL}$ , la concentration de cette solution est  $C = \frac{n}{V} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.2 L'aspirine AH réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



1.3 On peut faire le tableau d'avancement suivant :

Etat du système	Avancement en mol	n(AH)	n(H <sub>2</sub> O)	n(A <sup>-</sup> )	n(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )
Etat initial	0	CV	Solvant en excès	0	0
Etat d'équilibre final (si transformation limitée)	x <sub>f</sub>	CV - x <sub>f</sub> > 0	Solvant en excès	x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>
Etat final (si transformation totale)	x <sub>max</sub>	CV - x <sub>max</sub> = 0	Solvant en excès	x <sub>max</sub>	x <sub>max</sub>

La concentration des ions oxonium dans cette solution est :  $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'aspirine AH est le réactif limitant puisque l'eau est en excès. Ainsi l'avancement maximal correspond à la réaction totale de l'aspirine avec l'eau :  $x_{\text{max}} = C V = 5,6 \cdot 10^{-3} \times 0,5 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

D'après le tableau d'avancement, on a dans l'état d'équilibre final :  $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = \frac{x_f}{V}$

$$\Leftrightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-3} \times 0,5 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} < x_{\text{max}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La réaction de l'aspirine avec l'eau n'est pas une réaction totale mais une réaction limitée car  $x_f < x_{\text{max}}$

On peut donc affirmer que l'aspirine est un acide faible.

1.4 La constante d'acidité  $K_A$  est définie par la relation

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} [\text{A}^{-}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Pour calculer la valeur de cette constante, il faut au préalable déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques en jeu. D'après l'équation de la réaction, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = [\text{A}^{-}]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et aussi } [\text{AH}]_{\text{éq}} = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - 10^{-\text{pH}} = 5,6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2,9} \approx 9,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On peut ainsi écrire } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} [\text{A}^{-}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{5,6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2,9}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{On en déduit } \text{p}K_A = -\log K_A = -\log (3,7 \cdot 10^{-4}) = 3,5$$

1.5 Diagramme de prédominance de l'aspirine :

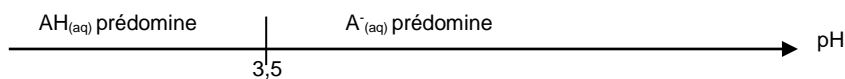
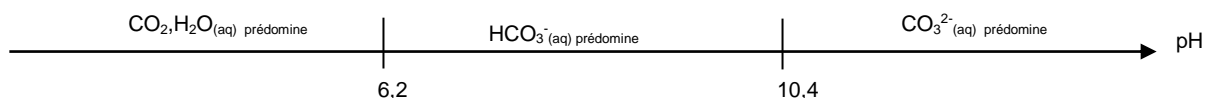


Diagramme de prédominance associé aux 2 couples de l'ion hydrogencarbonate  $\text{HCO}_3^-$



1.6 L'aspirine est un acide qui peut réagir avec l'ion hydrogencarbonate (base du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ).



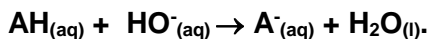
## 2. Titrage d'une solution d'aspirine

2.1. En utilisant la calculatrice en mode statistique, on peut calculer la valeur moyenne des volumes équivalents :

$$\overline{V_B} = 13,8 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \sigma_{n-1} = 0,12 \quad \text{donc} \quad U(V_B) = t_{95} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = 2,31 \times \frac{0,12}{3} = 0,1 \text{ mL}$$

**Finalement  $V_B = (13,8 \pm 0,1) \text{ mL}$**

2.2. La réaction support du titrage est la réaction entre l'acide acétylsalicylique et l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  (base contenue dans la solution d'hydroxyde de sodium) :



2.3. L'équivalence de la réaction de titrage est le moment où les réactifs AH et  $\text{HO}^-$  sont introduits en proportions stœchiométriques et sont entièrement transformés en ions  $\text{A}^-$  et en eau  $\text{H}_2\text{O}$ .

A l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versé est égale à la quantité d'acide dosé :  $C_B V_{BE} = C_A V_A$ , on en déduit la concentration de la solution d'aspirine est :

$$C_A = C_B \frac{V_{BE}}{V_A} = 1,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{13,8}{10} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.4. On calcule l'incertitude relative :  $\frac{U(C_A)}{C_A} = \frac{U(V_B)}{V_B} = \frac{0,1}{13,8} = 0,7 \%$

On en déduit l'incertitude  $U(C_A)$  sur la concentration :

$$U(C_A) = 0,007 \times 1,38 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 0,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc  **$C_A = (1,38 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**

2.5. Le cachet d'aspirine a été dissous dans une fiole jaugée de volume  $V = 200 \text{ mL}$ .

La quantité d'aspirine dans cette fiole est  $n = C_A V$ , et on en déduit la masse  $m$  d'acide acétylsalicylique :

$$m = n M = C_A V M = 1,38 \cdot 10^{-2} \times 0,2 \times 180 = 0,497 \text{ g.}$$

$$\Delta m = U(C_A) V M = 0,01 \cdot 10^{-2} \times 0,2 \times 180 = 0,004 \text{ g (en ne gardant qu'un seul c.s)}$$

donc  $m = (0,497 \pm 0,004) \text{ g}$   $493 \text{ mg} \leq m \leq 501 \text{ mg}$

## Exercice II : Vol parabolique et expériences en impesanteur (10 points)



2) Une personne (ou une pomme) est dans un ascenseur dont le câble casse. L'ascenseur et la personne (ou la pomme) sont en chute libre. La cabine n'exerce aucune action sur la personne. Elle semble flotter dans l'air de la cabine : c'est l'impesanteur.

3.1) L'avion ne doit être soumis qu'à son poids. Le pilote diminue la poussée des réacteurs de manière à compenser les frottements. L'avion est alors en chute libre. Son contenu est en impesanteur

3.2. Système {avion} de masse  $m$  supposée constante et de centre d'inertie  $G$

Référentiel terrestre supposé galiléen

Repère  $(Ox ; Oy)$  indiqué dans le sujet

Forces : poids de l'avion,  $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$

les forces de frottement de l'air ainsi que la poussée d'Archimède sont négligés

Deuxième loi de Newton :  $\Sigma \vec{F}_{ext.} = m \cdot \vec{a}_G$

$$\text{soit } \vec{P} = m \cdot \vec{a}_G \text{ soit } m \cdot \vec{g} = m \cdot \vec{a}_G \text{ d'où } \boxed{\vec{a}_G = \vec{g}}$$

3.3. À  $t = 0$ ,  $\vec{v}_G(t=0) = \vec{v}_0$  avec  $v_0 \begin{pmatrix} v_0 \cdot \cos \alpha \\ v_0 \cdot \sin \alpha \end{pmatrix}$

3.4 En projection dans le repère  $(Ox ; Oy)$  :  $\vec{a}_G \begin{pmatrix} a_x(t) = g_x = 0 \\ a_y(t) = g_y = -g \end{pmatrix}$

Or  $\vec{a}_G = \frac{d\vec{v}_G}{dt}$  donc  $\vec{a}_G \begin{pmatrix} a_x = \frac{dv_x(t)}{dt} = 0 \\ a_y = \frac{dv_y(t)}{dt} = -g \end{pmatrix}$  en primitivant  $\vec{v}_G \begin{pmatrix} v_x(t) = C_1 \\ v_y(t) = -g \cdot t + C_2 \end{pmatrix}$

À  $t = 0$ ,  $\vec{v}_G(t=0) = \vec{v}_0$  avec  $v_0 \begin{pmatrix} v_0 \cdot \cos \alpha \\ v_0 \cdot \sin \alpha \end{pmatrix}$

Donc en égalant les coordonnées des deux vecteurs, il vient  $\begin{pmatrix} C_1 = v_0 \cdot \cos \alpha \\ 0 + C_2 = v_0 \cdot \sin \alpha \end{pmatrix}$

Finalement :  $\vec{v}_G \begin{pmatrix} v_x(t) = v_0 \cdot \cos \alpha \\ v_y(t) = -g \cdot t + v_0 \cdot \sin \alpha \end{pmatrix}$

Et  $\vec{v}_G = \frac{d\vec{OG}}{dt}$  donc  $\vec{v}_G \begin{pmatrix} v_x(t) = \frac{dx(t)}{dt} = v_0 \cdot \cos \alpha \\ v_y(t) = \frac{dy(t)}{dt} = -g \cdot t + v_0 \cdot \sin \alpha \end{pmatrix}$

en primitivant  $\vec{OG} \begin{pmatrix} x(t) = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot t + C'_1 \\ y(t) = -\frac{1}{2} g \cdot t^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot t + C'_2 \end{pmatrix}$

À  $t = 0$ ,  $\overrightarrow{OG}(t = 0) = h\overrightarrow{e}_y$  donc en égalant les coordonnées des deux vecteurs  $\begin{pmatrix} C'_1 = 0 \\ C'_2 = h \end{pmatrix}$

Finalement les équations horaires  $x(t)$  et  $y(t)$  sont :  $\overrightarrow{OG} \begin{pmatrix} x(t) = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot t \\ y(t) = -\frac{1}{2} g \cdot t^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot t + h \end{pmatrix}$

3.5. Pour obtenir l'équation de la trajectoire  $y(x)$  de l'avion, on isole le temps  $t$  de  $x(t)$  et on reporte l'expression de  $t$  dans  $y(t)$  :

$$x = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot t \text{ donc } t = \frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} \text{ et } y(x) = -\frac{1}{2} g \cdot \left( \frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right)^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot \frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} + h$$

Finalement :  $y(x) = -\frac{g \cdot x^2}{2 \cdot v_0^2 \cdot (\cos \alpha)^2} + \tan \alpha \cdot x + h$

3.6. Au sommet la vitesse suivant l'axe oy est nulle.

$$t_s = \frac{v_0 \cdot \sin \alpha}{g}$$

$$t = \frac{\left( \frac{500}{3,6} \times \sin 47 \right)}{9,8} = 10,4 \text{ s}$$

3.7.  $\Delta t = 2 \times t_s = 20,8 \text{ s}$ . Cette valeur est en accord avec la valeur donnée de 22 s.

## 2<sup>ème</sup> partie

1. L'appareil photographique numérique historique

a.  $100 \times 100 = 10\,000$  pixels soit 0,010 millions de pixels.

De nos jours, les appareils possèdent des définitions 400 à 1 600 fois plus grandes.

b. Les niveaux de gris sont codés sur 4 bits (0000 à 1111) soit  $2^4 = 16$  valeurs de gris.

c. Chaque pixel est codé sur 4 bits, soit la moitié d'un octet.

Donc 4 bits = 0,5 octet.

La mémoire nécessaire est donc de :

$$10\,000 \times 0,5 = 5\,000 \text{ octets} = 5,0 \text{ Ko}$$

### 2. Numérisation d'une image en niveaux de gris

a. Cette étape s'appelle l'échantillonnage spatial.

b. La grandeur quantifiée par le convertisseur est la tension électrique issue du capteur. Cette tension est associée à une intensité lumineuse.

2.3. On compte 4 niveaux de gris. Il faut  $2^2 = 4$  niveaux de gris, soit 2 bits pour coder cette échelle.

### 3. Étude de la résolution du Nikon D4S

a. La dalle de l'appareil de Thomas Pesquet comporte :  $4928 \times 3280 = 16\,163\,840$  pixels.

Soit près de 16,2 millions de pixels.

b. La résolution en largeur est :  $(4928/16,9) \times 2,54 = 740,66 \text{ ppp}$

et la résolution en hauteur est :  $(3280/12,7) \times 2,54 = 656 \text{ ppp}$ .

La résolution est donc 656 ppp.

c. Cette image est donc de qualité photo.

### 4. Echelle RVB

a. Il y a 8 bits par couleur soit 256 valeurs par couleurs.

Il y a  $256 \times 256 \times 256 = 16,7$  millions de couleurs.

b. Le codage du bleu est : RVB = (0, 0, 255) et le codage du noir est : RVB = (0, 0, 0).

### 5. Transfert des photos depuis l'ISS

a.  $16,2 \times 14 / 8 = 2835000$  octets ce qui correspond à 28 Mo.

b. Le débit d'émission étant de  $3 \text{ Mbit} \cdot \text{s}^{-1}$ , il faudrait donc  $28 \times 8 \text{ Mbits} / 3 \text{ Mbit} \cdot \text{s}^{-1} = 74,67 \text{ s}$

Alors que la sonde voyager aurait mis un temps égal à  $224 \times 10^6 \text{ bits} / 16 \text{ bits} = 2,3 \times 10^5 \text{ s}$

## I- Utilisation des couleurs en chimie ( 5 points)

### Partie 1 : suivi cinétique d'une transformation chimique

Le temps de demi-réaction est la durée pour laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur maximale.

L'absorbance étant proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée et donc à l'avancement de la transformation, alors il faut sur le graphique trouver la date  $t$  pour laquelle l'absorbance a la moitié de sa valeur finale  $A_f = 0,56$ . On cherche le point de la courbe de l'annexe qui correspond à  $A = A_f / 2 = 0,28$ . On lit temps de demi-réaction égal à 20 minutes.

Pour diminuer le temps de mi-réaction il doit modifier la cinétique soit en augmentant la température soit en augmentant la concentration d'un réactif.

### Partie 2 : choisir un indicateur coloré

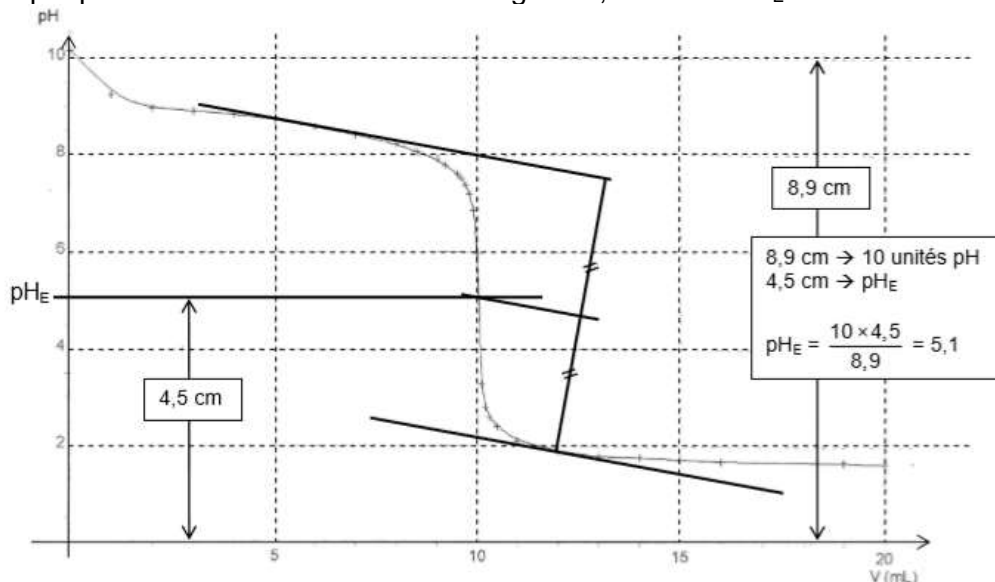
#### Mise au point d'un protocole

Pour effectuer ce titrage le volume versé à l'équivalence doit être inférieur à 25 mL et assez grand pour limiter les incertitudes.

D'après l'équation du titrage et les concentrations des solutions disponibles le volume versé à l'équivalence s'exprime à l'aide de  $V_E = c_S \times V_S / c$ .

Avec  $c_1$  on obtient 100 mL (supérieur à la capacité de la burette et avec  $c_2$  on obtient 1 mL trop faible au regard des incertitudes)

Graphiquement avec la méthode des tangentes, on obtient  $V_E = 10$  mL



Il a pu pour obtenir un volume versé à l'équivalence égal à 10 mL, utiliser une solution titrante de concentration égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et donc diluer 10 fois la solution de concentration  $c_2$ . Par exemple en prélevant 5 mL de solution de concentration  $c_2$  et en versant dans fiole jaugée de 50 mL (ou tout autres valeurs acceptables et cohérentes).

Pour un titrage colorimétrique il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH mesuré à l'équivalence. Sur le graphique on lit  $pH_E = 5,1$ . Il faut donc choisir le vert de bromocrésol dont la zone de virage est  $[3,8-5,4]$

### Détermination de la zone de virage d'un indicateur coloré

D'après doc 2a, la forme acide  $HIn$  absorbe principalement longueur d'onde autour de 430 nm soit d'après doc 1, l'indigo. Donc apparaît jaune-orangé d'après doc 1.

Et d'après doc 2b, la forme basique  $In^-$  absorbe principalement longueur d'onde autour de 600 nm, soit d'après doc 1 l'orangé. Donc apparaît bleu d'après doc 1.

D'après  $pK_a = pH - \log \left( \frac{[In^-]}{[HIn]} \right)$

Alors on peut lire graphiquement  $pK_a = pH$  pour  $[In^-] = [HIn]$  soit  $pK_a = 7,2$

La zone de virage est donc pour le BBT  $[6,2-8,2]$  ne contient pas  $pH_E$  donc ne convenait pas pour le titrage étudié dans A). (les points de la justification ont été donnés avant)

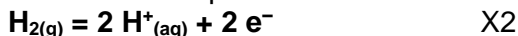
## Exercice III de spécialité : les éponges à hydrogène, une révolution ?

### Questions préliminaires

1. Le document 2 indique que  $O_2$  et  $H_2$  sont des réactifs et dans les données on trouve les couples d'oxydoréduction.

À l'anode, il se produit une oxydation.

$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$  Le réducteur  $H_2$  est oxydé suivant la demi-équation :



À la cathode, il se produit une réduction.

$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$  L'oxydant  $O_2$  est réduit :  $O_{2(g)} + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O_{(l)}$

On obtient l'équation de la réaction globale :  $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$

2. Une borne négative libère des électrons, il s'y produit une oxydation. Le dihydrogène libère des électrons, il est bien présent à la borne négative.

Tandis qu'à une borne positive, des électrons sont consommés lors d'une réduction. Le dioxygène consomme des électrons et est présent à la borne positive comme indiqué sur le schéma du document 2.

### 3. Problème

« On dispose de galettes à base d'hydruure de magnésium. Combien faudrait-il prévoir de galettes de 760 g pour assurer une autonomie totale de 10 heures au véhicule prototype du document 2 ? Commenter le résultat obtenu et expliquer l'intérêt de ce type de stockage. »

Déterminons la masse de dihydrogène nécessaire :

- Quantité de matière d'électrons

$$Q = n(e^-) \times F = I \times \Delta t$$

$$n(e^-) = \frac{I \times \Delta t}{F} \text{ avec une autonomie de } \Delta t = 10 \text{ h} = 10 \times 3600 = 3,6 \times 10^4 \text{ s et une intensité } I = 200 \text{ A}$$

$$n(e^-) = \frac{200 \times 3,6 \times 10^4}{9,65 \times 10^4} = 74,6 \text{ mol d'électrons}$$

- Quantité de matière de dihydrogène

D'après l'équation d'oxydation du dihydrogène, on a  $n_{H_2} = \frac{n(e^-)}{2}$

$$n_{H_2} = \frac{I \times \Delta t}{2F} \quad \text{A.N. : } n_{H_2} = \frac{200 \times 3,6 \times 10^4}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 37,3 \text{ mol}$$

- Masse de dihydrogène

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \text{ donc } m_{H_2} = n_{H_2} \cdot M_{H_2} = \frac{I \times \Delta t}{2F} \cdot M_{H_2} \quad \text{A.N. : } m_{H_2} = \frac{200 \times 3,6 \times 10^4}{29,65 \times 10^4} \times 2,0 = 74,6 \text{ g}$$

Déterminons le nombre de galettes nécessaires pour fournir 74,6 g de  $H_2$  :

Le document 2 indique qu'une pression d'alimentation  $P = 0,3 \text{ MPa}$  en dihydrogène est nécessaire.

Pour obtenir cette pression, le graphique 2 montre qu'il faut une température de  $320^\circ\text{C}$ .

À une telle température, on calcule le pourcentage massique de dihydrogène libéré avec la formule du graphique 1.

$$\%m(H_2) = 0,546 + 0,0165 \times T$$

$$\%m(H_2) = 0,546 + 0,0165 \times 320 = 5,826 \%$$

On peut alors calculer la masse de dihydrogène que libère une galette de masse  $m_{\text{galette}} = 760 \text{ g}$ .

$$\%m(H_2) = \frac{m_{H_2 \text{ libéré}}}{m_{\text{galette}}} \times 100$$

$$m_{H_2 \text{ libéré}} = \frac{\%m(H_2) \cdot m_{\text{galette}}}{100}$$

$$m_{H_2 \text{ libéré}} = \frac{5,826 \times 760}{100} = 44,3 \text{ g par galette}$$

On trouve qu'il faut  $\frac{74,6}{44,3} = 1,69$  galettes.

Les galettes ne semblent pas fractionnables, ainsi il faut 2 galettes.  
Ce résultat semble réaliste.

Intérêt du stockage dans une galette métallique :

Les galettes, de par leur faibles masse et volume, permettent de s'affranchir des problèmes d'autonomie pour les véhicules électriques.

Les galettes absorbent et restituent le dihydrogène, le processus est présenté comme étant simple.