BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2025

Jour 2

PHYSIQUE-CHIMIE

Vendredi 7 février 2025

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 collège » est autorisé.

Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 10 pages numérotées de 1/10 à 10/10.

Le candidat traite les 3 exercices

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.

1. 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 ($C\ell_2$), 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, $C\ell O^-$) 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 ($C\ell O^-$), chlorure ($C\ell^-$), hydroxyde (HO^-) et sodium (Na^+). L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux ($HC\ell O$).

Données :

- couple acide-base acide hypochloreux / ion hypochlorite : $HC\ell O\,(aq)\,/\,C\ell O^-(aq)$;
- couples acide-base de l'eau : $H_3O^+(aq)\,/\,H_2O(\ell)$ et $H_2O(\ell)\,/\,HO^-(aq)$.

L'étudiant mentionné dans l'introduction a mélangé un volume $V = 1{,}0\,L$ d'eau de Javel avec un volume identique d'acide chlorhydrique ménager ($H_3O^+(aq)$; $C\ell^-(aq)$). Avant le mélange, l'eau de Javel a une concentration en ions hypochlorite C_0 de $0{,}40\,mol{\cdot}L^{-1}$. Après le mélange, la solution obtenue, que l'on note S_m a un pH voisin de 0, ce qui permet d'affirmer que presque tous les ions hypochlorites ont été transformés en acide hypochloreux.

Q1. Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action de l'acide chlorhydrique sur les ions hypochlorites contenus dans l'eau de Javel.

Q2. Déterminer la quantité de matière $n_{HC\ell O}$ d'acide hypochloreux contenue dans la solution S_m après réaction, en faisant l'hypothèse que celle-ci est totale.

En plus de ces propriétés acido-basiques, l'acide hypochloreux $HC\ell O$ et l'ion chlorure $C\ell^-$ forment également des couples oxydant-réducteur avec le dichlore $C\ell_2$:

- L'acide hypochloreux est l'oxydant du couple $HC\ell O\,/\,C\ell_2$.
- L'ion chlorure est le réducteur du couple $C\ell_2\,/\,C\ell^-$.

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

Q3. Écrire les demi-équations redox des couples $C\ell_2\,/\,C\ell^-$ et $HC\ell O\,/\,C\ell_2$ (en milieu acide).

Q4. En déduire que l'équation globale de réaction des ions chlorure avec l'acide hypochloreux, formant du dichlore, est :

$$C\ell^-(aq) + HC\ell O(aq) + H^+(aq) \longrightarrow C\ell_2(g) + H_2O(\ell)$$

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 $n_{HC\ell O} = 0{,}40\,\text{mol}$ 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.

Q5. Montrer que la valeur de la quantité de matière de dichlore $n_{C\ell_2}$ théoriquement produite par cette transformation est 0,40 mol.

Q6. On donne le volume molaire des gaz $V_m = 24\,\text{L·mol}^{-1}$ sous une pression d'une atmosphère à une température de 20 degC. En déduire la valeur du volume $V_{C\ell_2}$ occupé par le gaz dichlore théoriquement produit par la transformation.

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.

2. 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 $HC\ell(g)$ dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène étant un acide fort dans l'eau, il se dissocie totalement pour former des ions oxonium $H_3O^+(aq)$ et des ions chlorure $C\ell^-(aq)$. La figure 1 rassemble quelques informations sur la bouteille utilisée.

Masse molaire du chlorure d'hydrogène : $M(HC\ell) = 36{,}5\,\text{g·mol}^{-1}$

Titre massique en acide chlorhydrique de la solution :

$$w = \frac{\text{masse } HC\ell}{\text{masse solution}} = 23\,\%$$

Masse volumique de la solution commerciale : $\rho = 1120{,}0\,\text{g·L}^{-1}$

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

Q7. 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 $7\,\text{mol·L}^{-1}$.

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

Q8. Écrire l'équation support du titrage entre l'ion oxonium et l'ion hydroxyde.

Pour réaliser le titrage, on utilise une solution de soude fraichement préparée de concentration $C_b = 2{,}0\times10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}$. 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.

Q9. Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer 1,0 L de solution S.

Q10. Proposer un protocole pour préparer 1,0 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. La figure 2 rassemble les mesures de pH représentées en fonction du volume V_b de soude versée ; la dérivée $\frac{\text{d pH}}{\text{d}V_b}$ est également représentée.

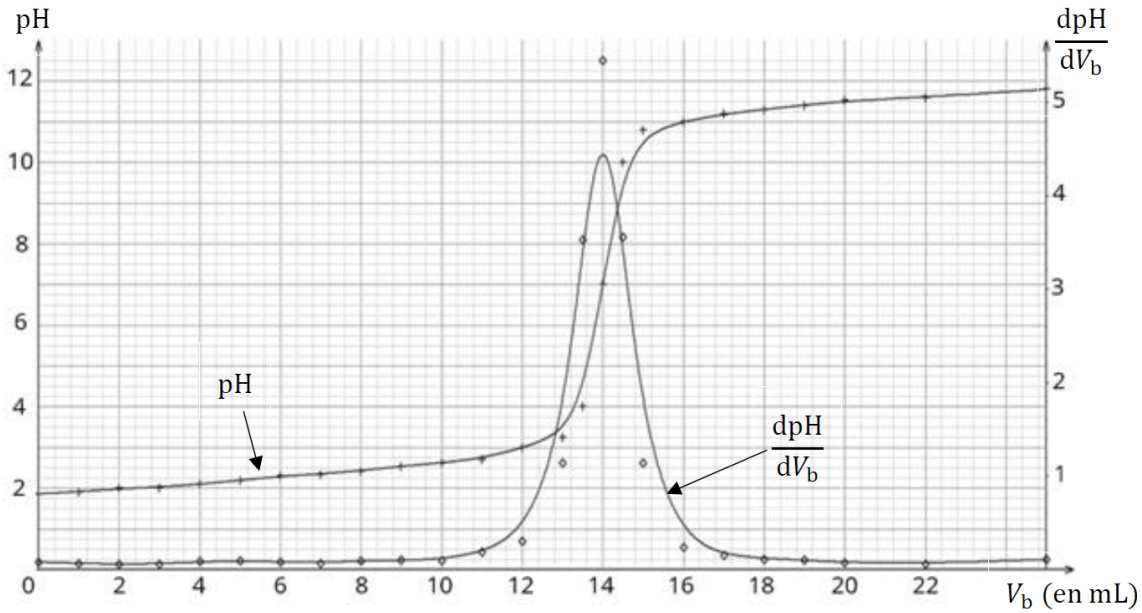

FIGURE 2 – Évolution du pH et de sa dérivée en fonction de V_b lors du titrage

Q11. Vérifier que la concentration en ions oxonium de la solution commerciale d'acide chlorhydrique est bien celle estimée à la question Q7.

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.

3. 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 $C\ell O^-$ 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 :

$$2\,C\ell O^- + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow 2\,C\ell^- + O_2(g) + 2\,H_2O(\ell)$$

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 ».

La figure 3 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.

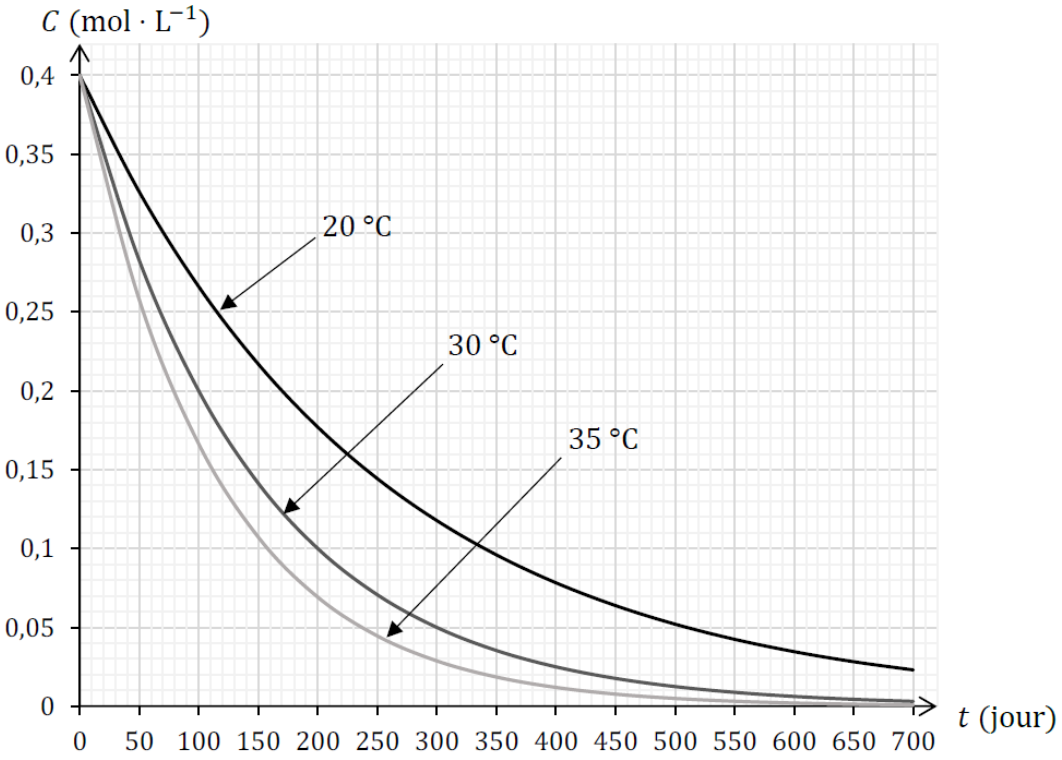

FIGURE 3 – Évolution de la concentration en ions hypochlorite de solutions d'eau de Javel conservées à des températures différentes

Q12. Définir le temps de demi-réaction et expliquer comment le mesurer dans le cas particulier de la courbe « 30 °C » de la figure 3.

Q13. En utilisant le temps de demi-réaction, caractériser l'influence de la température sur la cinétique de la transformation étudiée en exploitant la figure 3.

Q14. 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.

Q15. Justifier que cela peut expliquer la faible quantité de gaz produite lors de l'accident.

EXERCICE 2 – PROTECTION DES CRAPAUDS (5 POINTS)

La plaine de Sorques, située dans le sud de la Seine-et-Marne, est une zone naturelle protégée qui abrite entre autres de nombreux amphibiens (crapauds, grenouilles, tritons).
Les crapauds *Bufo bufo* ont pour habitat la forêt de Fontainebleau la majeure partie de l'année. Une fois par an, au printemps, ces amphibiens migrent vers les plans d'eau pour se reproduire

Barrière de protection le long d'une route

Pour éviter qu'ils ne se fassent écraser en passant sur la route qui traverse cette zone de migration, un dispositif a été installé : des barrières en bois, suffisamment hautes pour empêcher le saut sur la route, sont placées de chaque côté, obligeant les amphibiens à emprunter des passages souterrains appelés « crapauducs ».

Dans cet exercice, on se propose d'étudier le mouvement lors d'un saut d'un crapaud *Bufo bufo* de façon à déterminer la hauteur minimale des barrières de protection le long d'une route.

Le système considéré est un crapaud dont on étudie le mouvement du centre de masse, noté G. Le champ de pesanteur terrestre local $\vec{g}$ est considéré uniforme et les frottements liés à l'action de l'air sont supposés négligeables face au poids.

Données :

- intensité de la pesanteur terrestre : $g = 9{,}81\,\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$;
- taille moyenne d'un crapaud *Bufo bufo* : 10 cm.

Le mouvement du centre de masse G du crapaud est étudié dans le référentiel terrestre supposé galiléen et muni du système d'axes (Ox, Oz), respectivement horizontal muni du vecteur unitaire $\vec{i}$ et vertical muni du vecteur unitaire $\vec{j}$ (voir **figure 1**).

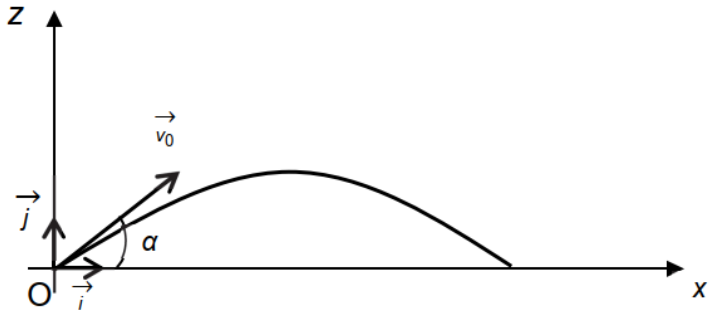

FIGURE 1 – Modélisation du saut du crapaud

À la date $t = 0$, le centre de masse G est placé à l'origine du repère O et son vecteur vitesse initiale, noté $\vec{v_0}$, a une direction faisant un angle α avec l'axe horizontal Ox. On note v_0 la norme de $\vec{v_0}$.

Q1. Établir les expressions littérales des composantes a_x et a_z du vecteur accélération $\vec{a_G}$ du centre de masse du crapaud suivant les axes Ox et Oz.

Q2. Établir les expressions littérales des composantes $v_x(t)$ et $v_z(t)$ du vecteur vitesse $\vec{v_G}$ du centre de masse du crapaud suivant les axes Ox et Oz.

Q3. Montrer que les expressions littérales des équations horaires $x(t)$ et $z(t)$ de la position du centre de masse G du crapaud au cours de son mouvement s'écrivent :

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \cdot \cos(\alpha) \cdot t \\ z(t) = -\dfrac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 + v_0 \cdot \sin(\alpha) \cdot t \end{cases}$$

Q4. Établir l'expression de la durée du saut du crapaud, notée t_{saut}, en fonction de v_0, g, et α.

Q5. En utilisant l'expression de $x(t)$ et l'expression de t_{saut} obtenue à la réponse à la question **Q4**, montrer que la vitesse v_0 permettant au crapaud d'effectuer un saut de longueur d est donnée par la relation :

$$v_0 = \sqrt{\frac{g \cdot d}{2 \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha)}}$$

Q6. Sachant que les crapauds les plus puissants peuvent faire des sauts d'une longueur égale à 20 fois leur taille, calculer la valeur de v_0 qu'ils atteignent pour un angle $\alpha = 45°$.

La hauteur maximale z_{max} d'un saut est obtenue lorsque ce saut est vertical ; l'angle α vaut alors $\alpha = 90°$, la vitesse initiale est toujours notée v_0.

Q7. Établir que la hauteur maximale d'un saut a pour expression littérale :

$$z_{\text{max}} = \frac{v_0^2}{2g}$$

Q8. En déduire la valeur de la hauteur de barrière minimale, notée H_{champion} , qui permet d'arrêter les crapauds les plus puissants, capables de sauter verticalement avec une vitesse initiale v_0 de valeur calculée à la question **Q6**.

Q9. Les barrières mesurent en réalité 50 à 60 cm de hauteur. Donner un argument permettant d'expliquer pourquoi on choisit d'installer des barrières d'une hauteur inférieure à H_{champion}.

EXERCICE 3 – ÉTUDE D'UNE BOUTEILLE ISOTHERME (6 POINTS)

Une bouteille isotherme permet de maintenir un liquide au chaud ou au froid pendant une certaine durée. L'efficacité de la bouteille isotherme dépend des conditions d'utilisation mais aussi de sa constitution.

L'objectif de cet exercice est d'évaluer la capacité thermique du vase interne d'une bouteille isotherme, schématisée en figure 1, et d'en déduire la nature possible du métal qui constitue ce vase.

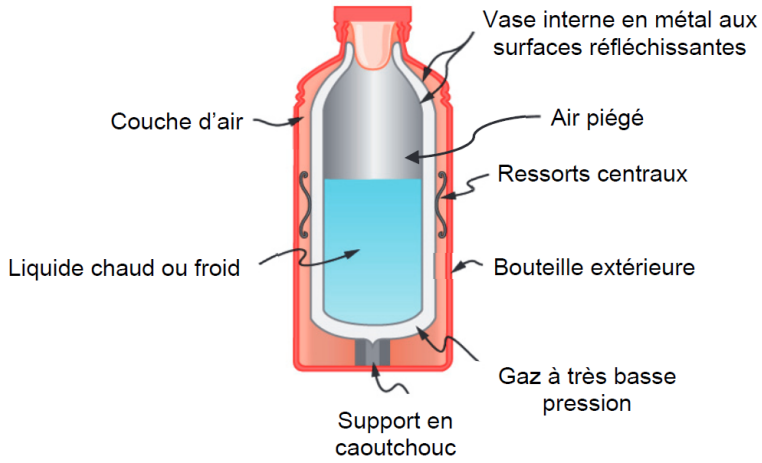

FIGURE 1 – Schéma simplifié, en coupe, d'une bouteille isotherme

1. Constitution de la bouteille isotherme et échanges thermiques

Dans les bouteilles isothermes de qualité médiocre, l'espace entre le vase interne et la bouteille extérieure est rempli d'un matériau qui joue le rôle d'isolant thermique (polystyrène par exemple).

Dans le cas de la bouteille isotherme de qualité supérieure étudiée ici et représentée sur la figure 1, le vase interne n'est pas en contact direct avec la paroi de la bouteille extérieure et est maintenu par des ressorts centraux et un support en caoutchouc.

Q1. Identifier le mode de transfert thermique entre le vase interne et l'extérieur que l'usage des ressorts centraux et du support en caoutchouc vise à minimiser.

Q2. Expliquer l'intérêt de rendre réfléchissantes les surfaces intérieure et extérieure du vase interne.

Q3. L'espace situé entre la surface intérieure et la surface extérieure du vase interne contient un gaz à très basse pression. Expliquer l'intérêt de ce choix.

2. Expérience visant à déterminer la capacité thermique du vase interne de la bouteille isotherme

On verse une masse d'eau froide $m_{EF} = 300\,g$ dans la bouteille isotherme. Le vase interne et l'eau froide sont à la température initiale $\theta_{EF} = 15{,}0\,°C$. On complète le contenu de la bouteille avec une masse d'eau chaude $m_{EC} = 100\,g$ à la température $\theta_{EC} = 60{,}0\,°C$. La bouteille isotherme pleine est rapidement fermée puis agitée légèrement. Après trois minutes, la température d'équilibre thermique est atteinte et vaut $\theta_{éq} = 26{,}0\,°C$.

Données :

- capacités thermiques massiques de plusieurs métaux à la pression atmosphérique et à la température de 25 °C :

Matériau	Capacité thermique massique ($J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$)
Argent	235
Acier inoxydable	450
Titane	520
Aluminium	900

- on néglige l'influence de l'air piégé après fermeture de la bouteille isotherme ;
- la température de l'air extérieur et la pression atmosphérique sont constantes pendant la durée des expériences ;
- la température de l'air extérieur vaut : $\theta_{ext} = 19{,}0\,°C$;
- la capacité thermique du vase interne de la bouteille isotherme est notée C_{Vase} ;
- la capacité thermique massique de l'eau est constante et vaut : $c_E = 4{,}18\times10^3\ J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$;
- la durée de l'expérience est : $\Delta t = 180\,s$.

On modélise la bouteille isotherme par un système {S} constitué des trois sous-systèmes :

- {Vase interne} ;
- {Eau froide introduite dans le vase} ;
- {Eau chaude introduite dans le vase}.

Les variations d'énergie interne de chacun des sous-systèmes s'écrivent :

- $\Delta U_{Vase} = C_{Vase} \cdot (\theta_{éq} - \theta_{EF})$ pour le sous-système {vase interne} ;
- $\Delta U_{Eau\ froide} = m_{EF} \cdot c_E \cdot (\theta_{éq} - \theta_{EF})$ pour le sous-système {eau froide} ;
- $\Delta U_{Eau\ chaude} = m_{EC} \cdot c_E \cdot (\theta_{éq} - \theta_{EC})$ pour le sous-système {eau chaude} ;

Pendant l'expérience, on considère que le système {S} vérifie les hypothèses suivantes :

- hypothèse 1 : les transferts thermiques avec le milieu extérieur sont négligés ;
- hypothèse 2 : les transferts d'énergie sous forme de travail sont également négligés.

Au regard du modèle retenu, la variation d'énergie interne du système {S} s'écrit :

$$\Delta U_S = \Delta U_{Vase} + \Delta U_{Eau\ froide} + \Delta U_{Eau\ chaude}$$

Q4. Indiquer en quoi les deux hypothèses faites permettent d'écrire que le premier principe de la thermodynamique appliqué au système {S} donne : $\Delta U_S = 0$.

Q5. En déduire que la capacité thermique C_{Vase} est donnée par la relation :

$$C_{Vase} = \frac{m_{EC} \cdot c_E \cdot (\theta_{EC} - \theta_{éq})}{(\theta_{éq} - \theta_{EF})} - m_{EF} \cdot c_E$$

Q6. Calculer la valeur de la capacité thermique C_{Vase}.

Q7. Sachant que le vase interne a une masse $m_1 = 85\,g$, déterminer sa capacité thermique massique. Commenter le résultat au regard des données fournies.

En réalité, les transferts thermiques entre le système {S} et le milieu extérieur ne sont pas inexistants. En effet, une fois l'équilibre thermique atteint, on constate que la température du système diminue au bout de quelques heures.

La résistance thermique, notée R, entre le système {S} et le milieu extérieur vaut approximativement $R = 23\,K{\cdot}W^{-1}$.

Q8. En considérant que le système {S} est à la température de 26,0 °C et que l'air extérieur est à la température 19,0 °C, montrer que le flux thermique, noté Φ_{ext}, du système {S} vers l'extérieur vaut environ 0,30 W.

Q9. En déduire l'ordre de grandeur de l'énergie Q_{ext} échangée par le système {S} avec le milieu extérieur pendant la durée Δt de l'expérience.

Q10. Comparer Q_{ext} à la variation d'énergie interne $\Delta U_{\text{Eau chaude}}$ de l'eau chaude introduite dans le vase au cours de l'expérience. Commenter en indiquant si l'hypothèse 1 est justifiée.