

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2007

PHYSIQUE - CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3 h 30 – Coefficient : 6

L'usage de la calculatrice électronique est autorisé

Ce sujet nécessite une feuille de papier millimétré.

OBLIGATOIRE

Ce sujet comporte un exercice de **CHIMIE** et deux exercices de **PHYSIQUE** présentés sur 8 pages numérotées de 1 à 8, y compris celle-ci.

Le candidat doit traiter les trois exercices qui sont indépendants les uns des autres :

- I – Quelques propriétés des solutions de nitrate d'argent et d'ammoniac
- II – Etude d'un « super condensateur »
- III – Oscillateur mécanique horizontal

L'exercice II comporte un enregistrement sur la page 8/8 à rendre avec la copie

La feuille de papier millimétré, utile pour l'exercice III, est à rendre avec la copie.

On attachera une attention particulière à l'expression correcte des résultats numériques en fonction du nombre de chiffres significatifs des données de l'énoncé.

EXERCICE I : Quelques propriétés des solutions de nitrate d'argent et d'ammoniac : (7 points)

L'exercice est consacré à quelques propriétés et utilisations des solutions aqueuses de nitrate d'argent.

Données et rappels :

- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$
- Pour le couple ion ammonium/ammoniac, à 25 °C, $pK_A = 9,24$
- Constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre le cuivre et les ions argent (I) : $K = 2,15 \times 10^{15}$.
- Conductimétrie :
On rappelle que la conductivité σ d'une solution est fonction des concentrations effectives des espèces ioniques X_i en solution et des conductivités molaires ioniques λ_i de ces espèces :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

On donne quelques valeurs :

Conductivités molaires ioniques des ions à 25 °C, en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$		
Ion ammonium	Ion hydroxyde	Ion oxonium
$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
7,4	19,8	35,0

- Masses molaires atomiques : $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,6 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Valeur de la constante de Faraday : $N_A.e = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$. (N_A est la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire).

I.1.- Constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$)

On dissout du gaz ammoniac dans de l'eau : on obtient une solution (S).

I.1.1 - Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

I.1.2 - Expliquer pourquoi la solution (S) est une solution basique.

I.1.3 - Donner l'expression de la conductivité d'une solution d'ammoniac en fonction des conductivités molaires ioniques des espèces en solution et de leurs concentrations molaires volumiques. On néglige l'influence des ions oxonium sur la conductivité.

I.1.4 - La conductivité d'une solution d'ammoniac de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $10,9 \text{ mS.m}^{-1}$ à 25 °C. Déterminer la concentration molaire effective des ions ammonium et des ions hydroxyde dans la solution (attention à l'unité de volume !).

I.1.5 - Calculer la concentration molaire effective des ions oxonium et des molécules d'ammoniac NH_3 .

I.1.6 - Écrire l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac. Calculer sa valeur numérique puis celle du pK_a . Cette dernière valeur est-elle compatible avec celle donnée au début de l'exercice ?

I.2.- Nitrate d'argent et cuivre.

I.2.1 - Arbre de Diane

On plonge un gros fil de cuivre dans un erlenmeyer contenant une solution de nitrate d'argent (I) $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$. Progressivement :

- la solution devient bleue, à cause de la formation d'ions cuivre (II) ;
- des filaments d'argent se forment sur le fil de cuivre.

I.2.1.a - Écrire les demi-équations associées aux réactions d'oxydation et de réduction qui se sont produites, en précisant laquelle est une oxydation et laquelle est une réduction.

I.2.1.b - En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre le cuivre et les ions argent(I).

I.2.2 - Pile cuivre-argent

On considère une pile avec le matériel suivant :

- un bécher contenant 20,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire volumique $1,50 \text{ mol.L}^{-1}$;
- un bécher contenant 20,0 mL de solution de nitrate d'argent (I) de concentration molaire volumique $2,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$;
- un pont salin constitué d'un gel de nitrate d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) ;
- une plaque de cuivre rectangulaire de masse 22,0 g ;
- une plaque d'argent rectangulaire de masse 5,5 g .

Les plaques plongent dans les solutions sur la moitié de leur hauteur.

I.2.2.a - Faire un schéma légendé de cette pile puis calculer le quotient de réaction dans l'état initial du système constitué par la pile. En comparant la valeur obtenue à la constante d'équilibre associée à la réaction entre le cuivre et les ions argent, expliquer pourquoi cette pile ne peut pas débiter de courant.

I.2.2.b - La pile est branchée aux bornes d'un générateur, la plaque d'argent étant reliée à la borne positive, et la plaque de cuivre à la borne négative.

1. Représenter le circuit électrique comprenant la pile et le générateur. Préciser le sens du courant.
2. Indiquer quels sont les porteurs de charge à l'intérieur et à l'extérieur de la pile, en précisant le sens de leur déplacement.

I.2.2.c - Justifier, à partir du sens de circulation des électrons, l'équation de la réaction qui modélise la transformation qui se produit dans la pile.

I.2.2.d - Établir le tableau descriptif de l'évolution du système :

1. état initial : on pose $[Ag^+_{(aq)}] = 2,64 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0$. On admet que le nombre de moles initial d'ions argent est pratiquement nul : $n_i(Ag^+_{(aq)}) = 0$. Donner le détail du calcul des autres quantités de matière ;
2. état pour un avancement x quelconque.

I.2.2.e - Calculer l'avancement de la réaction, après passage pendant une heure d'un courant d'intensité constante $I = 150 \text{ mA}$.

I.2.2.f - En déduire la concentration des ions $Ag^+_{(aq)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$ après passage du courant.

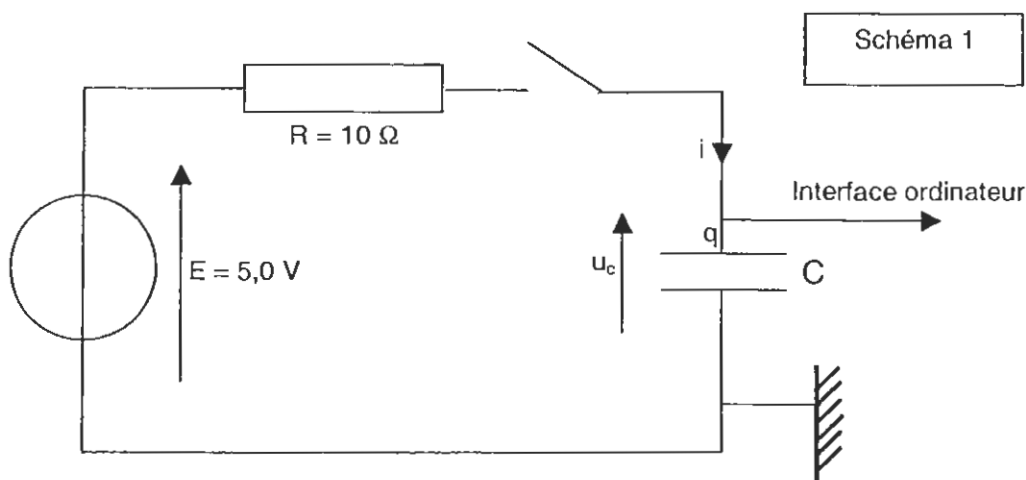
EXERCICE II. Etude d'un « super condensateur » (5 points)

Le but de cet exercice est d'étudier les composants nommés Ultra Caps et en français « super condensateurs » : il s'agit de condensateurs à très forte capacité. Les condensateurs usuels ont en effet une capacité qui se chiffre en micro ou millifarads. Les « super condensateurs » ont une capacité qui peut dépasser le millier de farads ! Il s'agit en fait de composants intermédiaires entre des condensateurs et des accumulateurs électrochimiques.

La firme Bombardier (notamment fabricant de tramways), associée à MVV Verkehr AG de Mannheim, a développé le projet Mitrac Energy Saver : il s'agit d'équiper un tramway de « super condensateurs ». Ceux-ci, logés dans le toit du véhicule, sont capables d'emmagasiner une énergie importante, largement récupérée lors des freinages. Ces « super condensateurs » ne sont donc pas qu'une simple curiosité de laboratoire.

II.1.- Charge du condensateur à l'aide d'une source de tension constante.

On dispose d'un condensateur sur lequel le fabricant a indiqué « 1F ». Pour vérifier la valeur de la capacité, on réalise le circuit suivant :



L'ensemble RC est attaqué par un générateur de tension $E = 5,0 \text{ V}$.
Le sens positif du courant et les tensions sont indiqués sur le schéma.
On relie le condensateur à une interface de saisie de données.

A l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur et on relève la tension aux bornes du condensateur. On obtient la courbe reproduite en annexe : enregistrement 1.

II.1.a - En utilisant la loi d'additivité des tensions, établir la relation qui existe entre $u_C(t)$ et sa dérivée par rapport au temps (équation différentielle vérifiée par u_C).

II.1.b - Vérifier que $u_C(t) = E(1 - e^{-t/\tau})$ est solution de l'équation différentielle précédente et vérifie la condition initiale : $u_C = 0$ à $t = 0$.

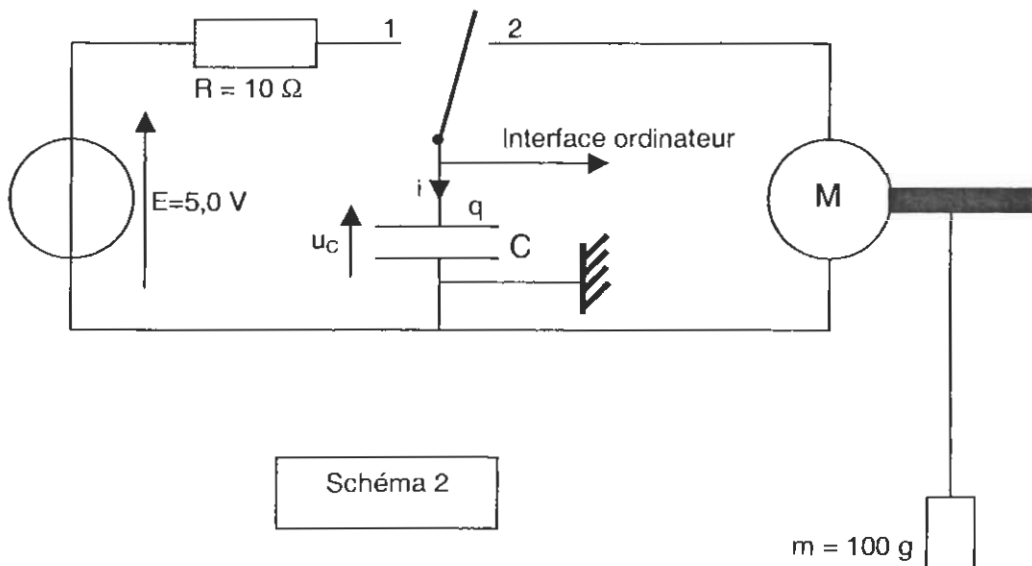
Déterminer l'expression de τ en fonction des caractéristiques du circuit.

II.1.c - A partir de l'enregistrement et par une méthode de votre choix (à détailler), déterminer la valeur de la capacité C du condensateur étudié (enregistrement 1 : utiliser la page 10/10 qui est à rendre avec la copie). Comparer avec la valeur donnée par le fabricant.

II.2.- Restitution de l'énergie et décharge à courant constant.

Pour la suite de l'exercice, nous admettons que la valeur de C est $C = 1,0 \text{ F}$.

Le condensateur est incorporé au montage suivant (schéma 2) :



Le schéma précise le sens positif du courant, la définition des tensions E et u_C et l'armature du condensateur portant la charge $q(t)$.

M est un moteur sur l'axe duquel est enroulée une ficelle soutenant à son extrémité une masse marquée de valeur $m = 100 \text{ g}$.

II.2.a - A l'instant $t = 0$ pris comme nouvelle origine du temps, on bascule l'interrupteur en voie 2.

Le condensateur se décharge et le moteur se met en mouvement entraînant la charge $m = 100 \text{ g}$. Celle-ci monte d'une hauteur $h = 3,10 \text{ m}$ en 18 s .

Les valeurs enregistrées par le logiciel sont les suivantes :

$t = 0$ (démarrage du moteur) , $u_C(0) = 4,9 \text{ V}$; $t = 18 \text{ s}$ (arrêt du moteur), $u_C(18) = 1,5 \text{ V}$.

