

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

**Épreuve pratique de l'enseignement de spécialité physique-chimie
Évaluation des Compétences Expérimentales**

Cette situation d'évaluation fait partie de la banque nationale.

ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Cette situation d'évaluation comporte **six** pages sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.

En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.

L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

CONTEXTE DE LA SITUATION D'ÉVALUATION

En chimie, de nombreuses transformations aboutissent à un équilibre. Celui-ci est le résultat de deux réactions chimiques antagonistes.

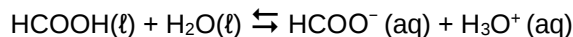
Même si d'un point de vue microscopique, des transformations ont lieu en permanence dans le milieu réactionnel, dans le cas où un équilibre chimique est atteint, le milieu réactionnel n'évolue pas d'un point de vue macroscopique. Il peut alors être caractérisé par son quotient de réaction à l'équilibre.

Le but de cette épreuve est d'étudier l'influence des conditions initiales sur la valeur du quotient de réaction à l'équilibre pour une transformation chimique correspondant à la réaction entre un acide et de l'eau et de relier ce quotient à une valeur de référence.

INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT

Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau

L'acide méthanoïque est un acide faible selon Brønsted. Il réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



Lorsqu'on introduit une quantité de matière n_0 d'acide méthanoïque dans de l'eau, le tableau d'avancement associé à cette réaction s'écrit :

État	Avancement	$\text{HCOOH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial	$x = 0$	n_0	excès	0	0
État d'équilibre	$x = x_{eq}$	$n_0 - x_{eq}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

Cette réaction aboutit à un équilibre pour lequel le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq} \cdot C^\circ}$$

où les valeurs de chaque terme sont celles des concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et C° est la concentration standard qui est égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conductivité d'une solution

La conductivité σ d'une solution aqueuse traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle se mesure en Siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) et sa valeur dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans la solution. Pour une solution peu concentrée contenant des ions A^{n+} et B^{m-} , elle peut être calculée en utilisant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{A}^{n+}} \cdot [\text{A}^{n+}] + \lambda_{\text{B}^{m-}} \cdot [\text{B}^{m-}]$$

avec : $\lambda_{\text{A}^{n+}}$: conductivité molaire ionique de l'ion A^{n+} (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\lambda_{\text{B}^{m-}}$: conductivité molaire ionique de l'ion B^{m-} (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $[\text{A}^{n+}]$: concentration molaire effective en ion A^{n+} (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
 $[\text{B}^{m-}]$: concentration molaire effective en ion B^{m-} (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Étalonnage d'un conductimètre

La mesure de la conductivité d'une solution s'effectue à l'aide d'une cellule reliée à un conductimètre. Comme la conductivité dépend de la température et des caractéristiques de la cellule, il est nécessaire d'étalonner le conductimètre avant utilisation. Cette opération consiste à mesurer la conductivité connue d'une solution de chlorure de potassium dite « étalon » et de régler l'appareil si nécessaire afin qu'il affiche la bonne valeur.

Données utiles

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions (à 25°C) :

	λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$		λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
ion H_3O^+	$3,5 \times 10^{-2}$	ion HO^-	$2,0 \times 10^{-2}$
ion Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$	ion Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
ion HCOO^-	$5,5 \times 10^{-3}$	ion K^+	$7,4 \times 10^{-3}$

- pK_A du couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$: 3,75 (à 25°C). Cette grandeur sera notée aussi $pK_{A_{ref}}$.
- Unités de concentration molaire : $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Unités de conductivité : $1,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1,0 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Notation des puissances de dix en langage Python : 1×10^n s'écrit **1e** n (par exemple : 1×10^{-2} s'écrit **1e-2**).
- Incertitude-type sur la mesure de conductivité : on prendra $u(\sigma) = \underline{0,002} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

TRAVAIL À EFFECTUER

1. Préparation d'une solution par dilution (20 minutes conseillées)

Proposer un protocole expérimental permettant de préparer une solution S_2 d'acide méthanoïque de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilution de la solution disponible S_1 en utilisant le matériel mis à disposition.

Le sujet ne donne pas assez d'information pour faire la dilution ! la version 2023 nous donne le protocole ci-dessous :

- verser un peu de solution S_1 dans un becher ;
- prélever à l'aide d'une pipette jaugée munie d'une propipette 10,0 mL de la solution S_1 ;
- verser les 10,0 mL de solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL ;
- y rajouter de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 de la fiole ;
- mélanger ;
- compléter d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole ou en cas de difficulté	

Mettre en œuvre le protocole proposé afin de préparer la solution S_2 .

A faire expérimentalement.

2. Détermination de la valeur d'un quotient de réaction à l'équilibre (30 minutes conseillées)

Étalonner le conductimètre.

APPEL n°2		
	Appeler le professeur avant d'effectuer les mesures suivantes.	

Mesurer la conductivité σ_1 de la solution S_1 puis la conductivité σ_2 de la solution S_2 .

$\sigma_1 = \dots$ Valeur expérimentale

$\sigma_2 = \dots$ Valeur expérimentale

Établir l'expression littérale permettant de calculer, à l'équilibre, la concentration en ions méthanoate HCOO^- ou en ions oxonium H_3O^+ en fonction de la conductivité σ de la solution et des conductivités molaires ioniques des ions qu'elle contient.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} + \lambda_{\text{HCOO}^-} \times [\text{HCOO}^-]_{eq}$$

$$\text{Or } [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{HCOO}^-]_{eq}$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{HCOO}^-]_{eq} = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-})}$$

À partir de la relation précédente, calculer les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des ions méthanoate HCOO^- et des ions oxonium H_3O^+ dans les solutions S_1 et S_2 .

Pour la solution S_1 : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = \frac{\sigma_1}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-})} = \frac{\text{Valeur expérimentale}}{(3,5 \times 10^{-2} + 5,5 \times 10^{-5})}$

Pour la solution S_2 : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = \frac{\sigma_2}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-})} = \frac{\text{Valeur expérimentale}}{(3,5 \times 10^{-2} + 5,5 \times 10^{-5})}$

En déduire la valeur du quotient de réaction à l'équilibre pour chaque solution.

Pour la solution S_1 : $Q_{r,\text{eq}1} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ} = \frac{\text{Valeur trouvée à la question précédente} \times \text{Valeur trouvée à la question précédente}}{(1,0 \times 10^{-2} - \text{Valeur trouvée à la question précédente}) \times 1}$

Pour la solution S_2 : $Q_{r,\text{eq}2} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ} = \frac{\text{Valeur trouvée à la question précédente} \times \text{Valeur trouvée à la question précédente}}{(1,0 \times 10^{-3} - \text{Valeur trouvée à la question précédente}) \times 1}$

À l'équilibre, la valeur du quotient de réaction dépend-elle des conditions initiales ?

Si $Q_{r,\text{eq}1} = Q_{r,\text{eq}2}$: la valeur du quotient de réaction ne dépend pas des conditions initiales

APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

3. Comparaison du pK_A à une valeur de référence (10 minutes conseillées)

3.1. Détermination de $u(C_2)$

Les résultats obtenus précédemment dépendent des incertitudes sur les mesures des volumes effectuées lors de la dilution ainsi que sur les mesures de conductivité.

Calculer la valeur $u(C_2)$ de l'incertitude-type associé à la concentration de la solution S_2 à l'aide de la relation ci-dessous :

$$u(C_2) = C_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{pipette}})}{V_{\text{pipette}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{fiole}})}{V_{\text{fiole}}}\right)^2}$$

Remarque : dans ce contexte, on considère que $u(V_{\text{pipette}}) = \frac{t_{\text{pipette}}}{\sqrt{3}}$ et $u(V_{\text{fiole}}) = \frac{t_{\text{fiole}}}{\sqrt{3}}$. Les valeurs des tolérances $\pm t_{\text{pipette}}$ et $\pm t_{\text{fiole}}$ sont visibles sur la verrerie. Les caractéristiques de la solution S_1 sont indiquées sur le flacon contenant cette solution. On conservera un chiffre significatif pour l'écriture de $u(C_2)$.

$$u(V_{\text{pipette}}) = \frac{t_{\text{pipette}}}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03$$

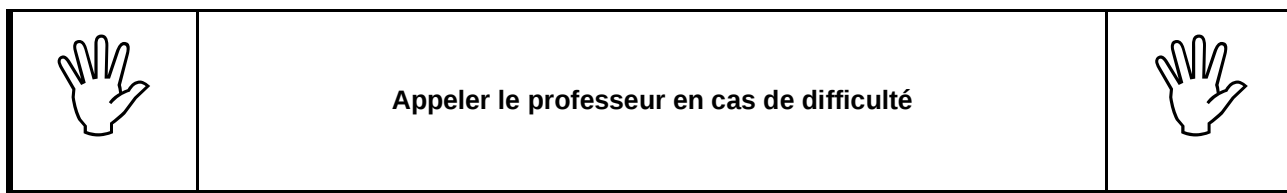
$$u(V_{\text{fiole}}) = \frac{t_{\text{fiole}}}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03$$

$$u(C_2) = C_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{pipette}})}{V_{\text{pipette}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{fiole}})}{V_{\text{fiole}}}\right)^2}$$

$$u(C_2) = 1,0 \times 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{\text{Donnée le jour de l'examen sur le flacon}}{1,0 \times 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{100,0}\right)^2}$$

$$u(C_2) = \dots\dots \text{Valeur calculée} \dots\dots$$

APPEL FACULTATIF



3.2. K_A , pK_A et compatibilité des résultats

Le quotient de réaction à l'équilibre est égal au K_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

Le programme Python mis à disposition permet de déterminer numériquement le pK_A de ce couple.

Ce programme doit être complété pour fonctionner correctement (voir « **Partie du programme À MODIFIER** » au début du programme).

On modifie les lignes :

Ligne 13 pour le 1^{er} programme : $C = 1.e-2$ # A MODIFIER ; concentration molaire de C

Ligne 13 pour le 2nd programme : $C = 1.e-3$ # A MODIFIER ; concentration molaire de C

Ligne 14 : u_C = valeur donnée sur le flacon le jour de l'examen # A MODIFIER ; incertitude-type de C

Ligne 17 : σ = valeur expérimentale # A MODIFIER ; conductivité de la solution

Ligne 18 : $u\sigma = 0.002$ # A MODIFIER ; incertitude-type de la conductivité

Une fois complété, le programme Python permet de générer 100 000 valeurs de $Q_{r,eq}$ et de $pK_A = -\log(Q_{r,eq})$.

Ce programme permet alors de déterminer numériquement :

- l'histogramme de la distribution des valeurs du pK_A ;
- la valeur moyenne des 100 000 valeurs du pK_A ;
- l'incertitude-type associée $u(pK_A)$.

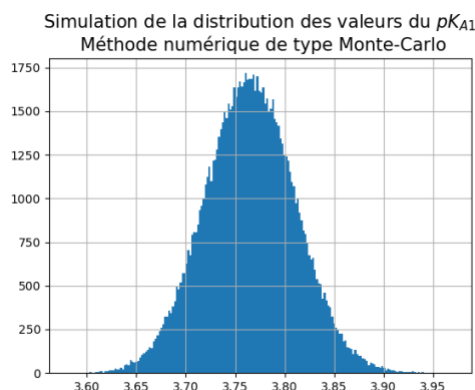
Pour la solution S_1 , compléter le programme Python à l'aide des indications présentes sur la paillasse et dans l'énoncé.

Exécuter le programme et compléter la ligne ci-dessous :

$$pK_{A1} = \dots \textcolor{red}{3,77} \dots \quad u(pK_{A1}) = \dots \textcolor{red}{0,05} \dots$$

Commenter l'allure de l'histogramme des valeurs de pK_{A1} .

La valeur de référence du $pK_A = 3,75$ est incluse dans les valeurs de la distribution.

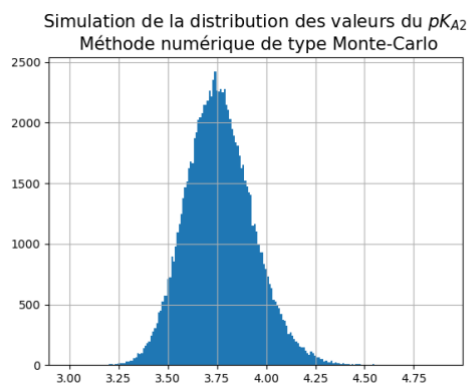


Renouveler l'opération pour la solution S_2 cette fois.

$$pK_{A2} = \dots \textcolor{red}{3,76} \dots \quad u(pK_{A2}) = \dots \textcolor{red}{0,17} \dots$$

Commenter l'allure de l'histogramme des valeurs de pK_{A2} .

La valeur de référence du $pK_A = 3,75$ est incluse dans les valeurs de la distribution.



APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

Dans le cadre de cette étude, on considère que le pK_A déterminé avec la méthode numérique est compatible avec la valeur de référence fournie si :

$$\frac{|pK_A - pK_{A_{ref}}|}{u(pK_A)} \leq 2$$

Les valeurs du pK_A du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ déterminées avec les solutions S_1 et S_2 sont-elles compatibles avec la valeur de référence fournie dans l'énoncé ?

Pour la solution S_1 : $\frac{|pK_A - pK_{A_{ref}}|}{u(pK_A)} = \frac{|3,77 - 3,75|}{0,05} = 0,4 \leq 2$: le pK_A déterminé avec la méthode numérique est compatible avec la valeur de référence fournie.

Pour la solution S_2 : $\frac{|pK_A - pK_{A_{ref}}|}{u(pK_A)} = \frac{|3,76 - 3,75|}{0,17} = 0,06 \leq 2$: le pK_A déterminé avec la méthode numérique est compatible avec la valeur de référence fournie.

Défaire le montage et ranger la paillasse avant de quitter la salle.