

**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.

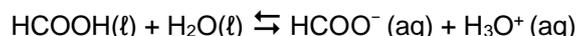
Même si d'un point de vue microscopique, des transformations ont lieu en permanence dans le milieu réactionnel, dans le cas où un équilibre chimique est atteint, le milieu réactionnel n'évolue pas d'un point de vue macroscopique. Il peut alors être caractérisé par son quotient de réaction à l'équilibre.

***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	HCOOH(ℓ) +	H <sub>2</sub> O (ℓ) ⇌	HCOO <sup>-</sup> (aq) +	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (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 mol·L<sup>-1</sup> et C° est la concentration standard qui est égale à 1 mol·L<sup>-1</sup>.

**Conductivité d'une solution**

La conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle se mesure en Siemens par mètre (S·m<sup>-1</sup>) 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<sup>n+</sup> et B<sup>m-</sup>, elle peut être calculée en utilisant la loi de Kohlrausch :

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

avec :  $\lambda_{A^{n+}}$  : conductivité molaire ionique de l'ion A<sup>n+</sup> (en S·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>)

$\lambda_{B^{m-}}$  : conductivité molaire ionique de l'ion B<sup>m-</sup> (en S·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>)

[A<sup>n+</sup>] : concentration en quantité de matière effective en ion A<sup>n+</sup> (en mol·m<sup>-3</sup>)

[B<sup>m-</sup>] : concentration en quantité de matière effective en ion B<sup>m-</sup> (en mol·m<sup>-3</sup>)

**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) :

	$\lambda$ en S·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>		$\lambda$ en S·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>
ion H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$3,5 \times 10^{-2}$	ion HO <sup>-</sup>	$2,0 \times 10^{-2}$
ion Na <sup>+</sup>	$5,0 \times 10^{-3}$	ion Cl <sup>-</sup>	$7,6 \times 10^{-3}$
ion HCOO <sup>-</sup>	$5,5 \times 10^{-3}$	ion K <sup>+</sup>	$7,4 \times 10^{-3}$

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

## TRAVAIL À EFFECTUER

### 1. Préparation d'une solution par dilution (10 minutes conseillées)

On souhaite préparer une solution  $S_2$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en diluant 10 fois la solution disponible  $S_1$ . Pour cela, on fournit le protocole suivant :

- 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 réaliser devant lui 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  $\sigma_1$  de la solution  $S_1$  puis la conductivité  $\sigma_2$  de la solution  $S_2$ .

$\sigma_1 = \dots\dots$  Valeur expérimentale  $\dots\dots\dots$

$\sigma_2 = \dots\dots$  Valeur expérimentale  $\dots\dots$

Établir l'expression littérale permettant de calculer, à l'équilibre, la concentration en ions méthanoate  $\text{HCOO}^-$  ou en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  en fonction de la conductivité  $\sigma$  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  $\text{HCOO}^-$  et des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans les solutions  $S_1$  et  $S_2$ .

Pour la solution S<sub>1</sub> :  $[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq} = \frac{\sigma_1}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})} = \frac{\text{Valeur expérimentale}}{(3,5 \times 10^{-2} + 5,5 \times 10^{-5})}$

Pour la solution S<sub>2</sub> :  $[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq} = \frac{\sigma_2}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})} = \frac{\text{Valeur expérimentale}}{(3,5 \times 10^{-2} + 5,5 \times 10^{-5})}$

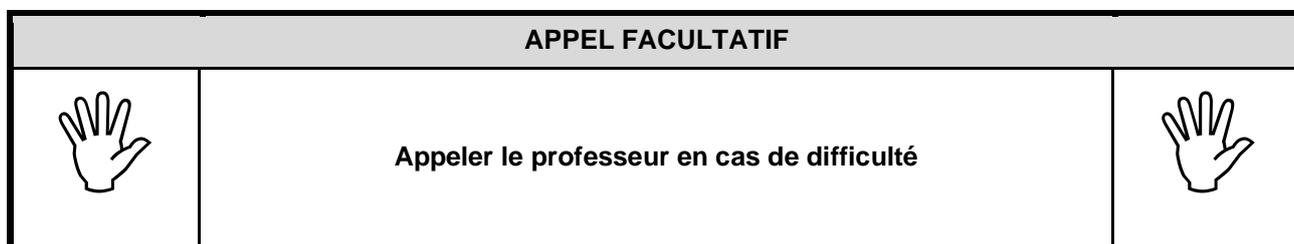
En déduire la valeur du quotient de réaction à l'équilibre pour chaque solution.

Pour la solution S<sub>1</sub> :  $Q_{r,eq1} = \frac{[HCOO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq} \cdot C^0} = \frac{\text{Valeur trouvée à la question précédente} \times \text{Valeur trouvée à la question précédente}}{(1,0 \times 10^{-2} - \text{Valeur trouvée à la question précédente}) \times 1}$

Pour la solution S<sub>2</sub> :  $Q_{r,eq2} = \frac{[HCOO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq} \cdot C^0} = \frac{\text{Valeur trouvée à la question précédente} \times \text{Valeur trouvée à la question précédente}}{(1,0 \times 10^{-3} - \text{Valeur trouvée à la question précédente}) \times 1}$

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

Si  $Q_{r,eq1} = Q_{r,eq2}$  : la valeur du quotient de réaction ne dépend pas des conditions initiales



### 3. Comparaison du pK<sub>A</sub> à une valeur de référence (20 minutes conseillées)

#### 3.1. Détermination de u(C<sub>2</sub>)

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<sub>2</sub>) de l'incertitude-type associé à la concentration de la solution S<sub>2</sub> à l'aide de la relation ci-dessous :

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

**Remarque :** dans ce contexte, on considère que  $u(V_{pipette}) = \frac{t_{pipette}}{\sqrt{3}}$  et  $u(V_{fiole}) = \frac{t_{fiole}}{\sqrt{3}}$ . Les valeurs des tolérances  $\pm t_{pipette}$  et  $\pm t_{fiole}$  sont visibles sur la verrerie. Les caractéristiques de la solution S<sub>1</sub> sont indiquées sur le flacon contenant cette solution. On conservera un chiffre significatif pour l'écriture de u(C<sub>2</sub>).

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

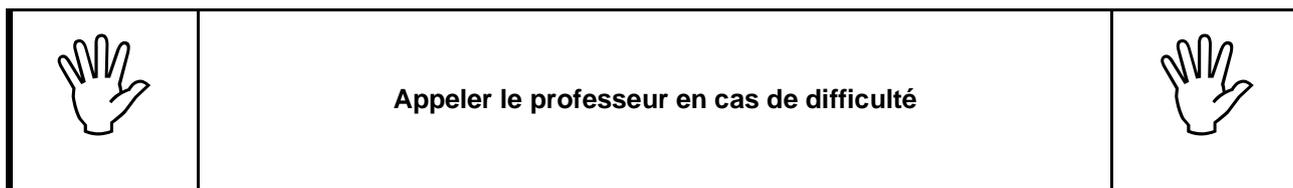
$$u(V_{fiole}) = \frac{t_{fiole}}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03$$

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

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

u(C<sub>2</sub>) = ..... Valeur calculée.....

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<sup>er</sup> programme :  $C = 1.e-2$  # A MODIFIER ; concentration molaire de C

Ligne 13 pour le 2<sup>nd</sup> 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 :  $\sigma$  = 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  $u(pK_A)$ .

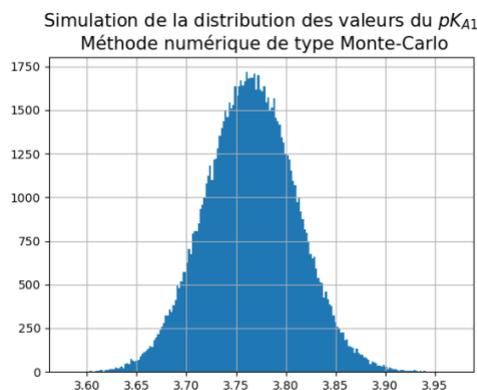
Pour la solution  $S_1$ , compléter le programme Python à l'aide des indications présentes sur la paillasse et dans l'énoncé.

Exécuter le programme et compléter la ligne ci-dessous :

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

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.

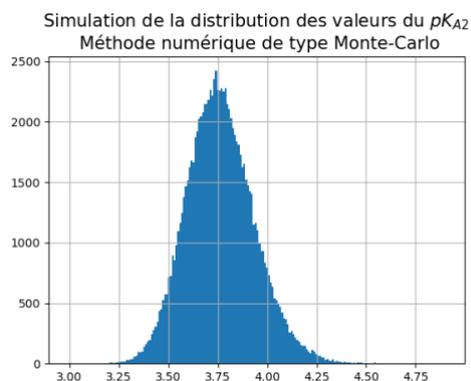


Renouveler l'opération pour la solution  $S_2$  cette fois.

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

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 pailasse avant de quitter la salle.**