

Physique-chimie

Baccalauréat général 2026 — épreuve de spécialité

Amérique du Nord, session 2026 (26-PYCJ2AN1)

Corrigé

Trois exercices

Exercice 1

Sujet — « J'ai froid aux pieds sur le carrelage, je préfère le parquet ! » — 11 points

Alors que les températures des deux sols sont identiques, on ressent que l'un des deux est plus froid que l'autre ! Cette sensation est liée à l'effusivité des matériaux.

Selon Jean-Claude Krapez, ingénieur de recherche, auteur d'une thèse sur le sujet :

« L'effusivité d'un matériau caractérise la vitesse avec laquelle il peut échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Lorsque son effusivité thermique est forte, un matériau absorbe rapidement de l'énergie thermique sans se réchauffer notablement en surface (cas de la pierre, de l'acier, du carrelage), et inversement lorsque son effusivité thermique est faible le matériau se réchauffe très rapidement sur la surface de contact avec une source chaude. Ce qui signifie que ce genre de matériaux n'absorbe pas beaucoup d'énergie thermique et que cette dernière reste en surface, comme c'est le cas pour le bois ».

La température de contact qui sera ressentie par le pied se détermine en utilisant l'effusivité des matériaux en contact.

Pour reproduire cette expérience au laboratoire afin de bien comprendre ce phénomène, on utilise un morceau de carrelage, un morceau de bois de parquet et une poche en silicone. La poche en silicone permet ainsi de simuler un pied nu car elle possède des propriétés mécaniques et thermiques similaires au dessous du pied.

1. Détermination de l'effusivité d'un matériau Données :

- effusivité E d'un matériau : $E = \sqrt{\lambda \times c_v}$ avec λ la conductivité thermique du matériau (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et c_v sa capacité thermique volumique (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$);
- $c_v = \frac{C}{V}$ avec C la capacité thermique du morceau de matériau utilisé (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) et V son volume (en m^3);
- conductivités thermiques des matériaux : $\lambda_{\text{bois}} = 0,14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $\lambda_{\text{carrelage}} = 1,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $\lambda_{\text{silicone}} = 0,80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- capacité thermique de l'eau : $C_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \times c_{\text{eau}}$, avec $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et m_{eau} la masse d'eau en kg;
- T : température en kelvin ; θ : température en degré Celsius ;
- variation de l'énergie interne d'un système incompressible : $\Delta U = C \times \Delta T$, C étant la capacité thermique du système et ΔT sa variation de température ;
- rappel : $\sqrt{a} = a^{1/2}$.

Q.1. Montrer que l'effusivité s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

Les conductivités thermiques λ des matériaux étant données, on cherche à obtenir les capacités thermiques volumiques des matériaux à partir d'une mesure de C et de V du morceau choisi. On choisit de déterminer $C_{\text{carrelage}}$, la capacité thermique du morceau de carrelage, par calorimétrie. On considère que dans un calorimètre, on néglige tout travail et tout transfert thermique avec l'extérieur.

On place 720 g d'eau à 25,4 °C dans le calorimètre. On y insère le morceau de carrelage à 39,7 °C. On relève la température finale d'équilibre thermique au bout de quelques dizaines de secondes, le temps que les transferts thermiques se fassent. On relève une température finale de 25,9 °C. On considère le système {eau + carrelage} dans le calorimètre.

Q.2. Indiquer le sens dans lequel s'opère le transfert thermique entre le corps chaud et le corps froid.

Q.3. Rappeler le premier principe de la thermodynamique et en définir tous les termes ainsi que leurs unités. Appliquer le premier principe de la thermodynamique au système dans le calorimètre.

Q.4. Montrer que la variation d'énergie interne de l'eau dans le calorimètre vaut $1,50 \times 10^3$ J.

Q.5. En déduire que la capacité thermique du morceau de carrelage vaut $C_{\text{carrelage}} = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour l'étude de la capacité thermique du carrelage, on utilise un morceau de carrelage de volume $5,50 \times 10^{-5} \text{ m}^3$.

Q.6. Calculer la valeur de la capacité thermique volumique du carrelage $c_{v \text{ carrelage}}$.

Q.7. Montrer que l'effusivité du carrelage vaut $E_{\text{carrelage}} = 1,60 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

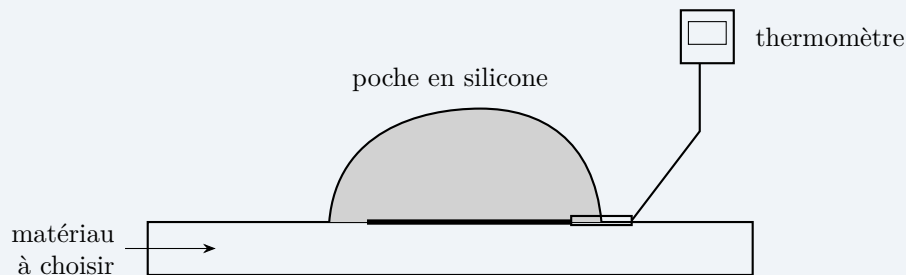
On mesure dans les mêmes conditions d'expérience $E_{\text{bois}} = 0,476 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

Q.8. Justifier la cohérence des valeurs d'effusivité des matériaux par rapport au texte d'introduction.

2. Mesure et calcul de la température de contact **Données :** $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$; effusivités des matériaux : $E_{\text{silicone}} = 0,756 \times 10^3$; $E_{\text{bois}} = 0,476 \times 10^3$; $E_{\text{carrelage}} = 1,60 \times 10^3$, toutes en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

Pour mesurer la température moyenne de contact entre la poche en silicone chauffée à environ 34 °C (comme pour un pied réel) et un morceau de carrelage (ou un morceau de bois), dont on relève au préalable la température, on intercale un thermomètre entre le carrelage (ou le bois) et la poche en silicone.

On atteint au bout de quelques secondes l'équilibre thermique et on mesure la température de contact. L'incertitude type associée à chaque mesure de température vaut 0,2 °C.



Pour calculer $T_{\text{calcul.AB}}$ la température de contact thermique entre deux matériaux A et B, on utilise la relation :

$$T_{\text{calcul.AB}} = \frac{E_A \times T_A + E_B \times T_B}{E_A + E_B}$$

avec E_A et E_B les effusivités des matériaux A et B en contact thermique et T_A et T_B leurs températures respectives initiales en kelvin.

Dans le cas du contact silicone-bois, les températures initiales sont $\theta_{i \text{ silicone}} = 34,1$ °C et $\theta_{i \text{ bois}} = 19,6$ °C; la température de contact mesurée entre le silicone et le bois, notée $\theta_{\text{mesure.SB}}$, s'établit au bout de quelques secondes à $\theta_{\text{mesure.SB}} = 28,3$ °C.

Q.9. Exprimer la valeur de $T_{\text{mesure.SB}}$ en kelvin.

Q.10. Calculer la valeur de la température de contact théorique notée $T_{\text{calcul.SB}}$ entre la poche de silicone et le bois.

Dans le cas du contact silicone-carrelage, on trouve expérimentalement $T_{\text{mesure.SC}} = 297,2 \text{ K}$ et on calcule $T_{\text{calcul.SC}} = 297,4 \text{ K}$.

Q.11. Comparer les valeurs des températures de contact mesurées $T_{\text{mesure.SB}}$ et $T_{\text{mesure.SC}}$ avec celles des températures de contact calculées $T_{\text{calcul.SB}}$ et $T_{\text{calcul.SC}}$ et conclure.

Q.12. Expliquer les raisons de la sensation décrite dans le titre de l'exercice.

3. Transfert conducto-convectif On étudie le refroidissement à l'intérieur du pied. Pour cela, on immerge la poche de silicone, transpercée jusqu'à son centre par un thermomètre relié à une interface d'acquisition, dans un mélange eau liquide/glace constituant ainsi un thermostat à 0 °C . Le suivi de la température dure trois heures, les mesures sont faites toutes les 7,2 secondes.

Q.13. Préciser quel transfert thermique supplémentaire, lié à la présence d'eau liquide, apparaît dans le thermostat eau liquide/glace par rapport aux matériaux solides utilisés précédemment. Le flux thermique entre la poche de silicone et le thermostat, dans le cas d'un transfert conducto-convectif, est donné par la loi de Newton ; il s'écrit :

$$\phi = h_{\text{eau-silicone}} \times S \times (\theta_T - \theta)$$

avec $h_{\text{eau-silicone}}$ le coefficient de transfert conducto-convectif entre l'eau et le silicone (plus le coefficient de transfert conducto-convectif est grand, plus le flux sera important), S la surface de contact entre la poche en silicone et le thermostat, θ la température du silicone dans la poche et θ_T la température du thermostat.

Q.14. Donner l'expression du transfert thermique Q en fonction du flux thermique ϕ pendant une durée très petite Δt .

Q.15. Montrer, par application du premier principe de la thermodynamique appliqué au silicone, que les variations de la température du silicone à l'intérieur de la poche peuvent être décrites par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{\tau} \times \theta = \frac{1}{\tau} \times \theta_T \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{C_{\text{silicone}}}{h_{\text{eau-silicone}} \times S}$$

où τ est le temps caractéristique de transfert.

La solution donnant l'évolution de la température en fonction du temps a pour forme :

$$\theta(t) = (\theta(0) - \theta_T) e^{-t/\tau} + \theta_T$$

Q.16. Comparer les deux courbes obtenues en **annexe à rendre avec la copie** et commenter.

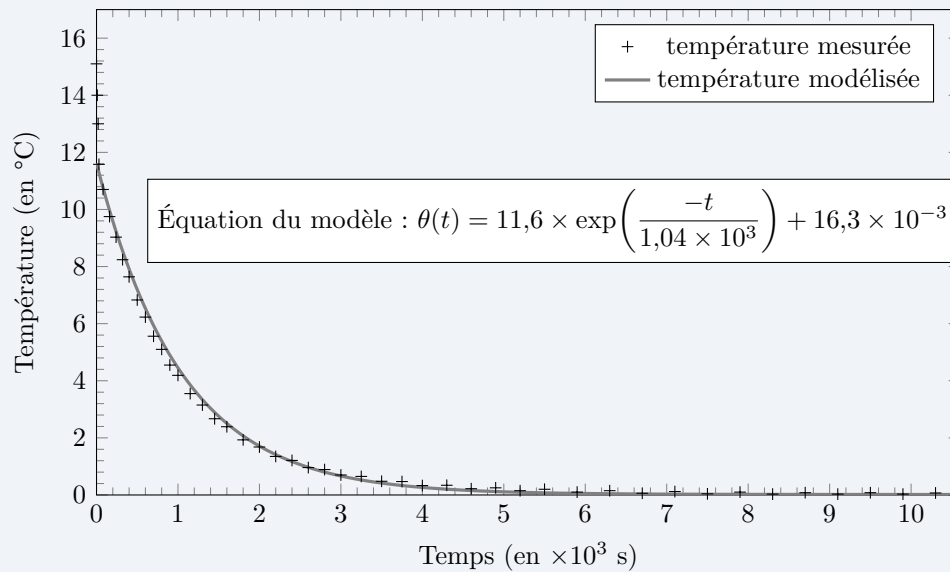
Q.17. Déterminer la valeur du temps caractéristique τ par construction graphique à réaliser sur l'**annexe à rendre avec la copie**.

Q.18. Calculer la valeur de $h_{\text{eau-silicone}}$ sachant que la poche utilisée a une capacité thermique $C_{\text{silicone}} = 179 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et une surface totale immergée $S = 0,0172 \text{ m}^2$.

Le coefficient conducto-convectif entre l'air et le silicone vaut $h_{\text{air-silicone}} = 3,51 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Q.19. Comparer les valeurs des deux coefficients conducto-convectifs et indiquer le fluide dans lequel le pied se refroidit le plus vite.

Annexe à rendre avec la copie — document 1



Corrigé

1. Détermination de l'effusivité d'un matériau Q.1. L'effusivité est définie par $E = \sqrt{\lambda \times c_v} = (\lambda \times c_v)^{1/2}$. On remplace chaque grandeur par son unité :

$$[E] = (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2} = (\text{J}^2 \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}.$$

Élever à la puissance 1/2 revient à diviser par 2 chaque exposant :

$$[E] = \text{J}^1 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2} = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}.$$

L'effusivité s'exprime bien en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

Q.2. Le transfert thermique s'effectue spontanément du corps **chaud** vers le corps **froid**, c'est-à-dire ici du morceau de carrelage ($39,7^\circ\text{C}$) vers l'eau du calorimètre ($25,4^\circ\text{C}$), jusqu'à l'égalité des températures (équilibre thermique à $25,9^\circ\text{C}$).

Q.3. *Premier principe de la thermodynamique* : pour un système fermé au repos, la variation de son énergie interne entre l'état initial et l'état final est égale à la somme du travail et du transfert thermique reçus :

$$\Delta U = W + Q,$$

où ΔU est la variation d'énergie interne (en J), W le travail reçu par le système (en J) et Q le transfert thermique reçu (en J) ; ces trois grandeurs sont comptées positivement lorsqu'elles sont reçues par le système.

Application au système {eau + carrelage} dans le calorimètre : l'énoncé précise que l'on néglige tout travail ($W = 0$) et tout transfert thermique avec l'extérieur ($Q = 0$). Donc

$$\Delta U_{\text{système}} = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{carrelage}} = 0.$$

L'énergie cédée par le carrelage est intégralement reçue par l'eau.

Q.4. L'eau est un système incompressible de capacité thermique $C_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}$:

$$\Delta U_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_i) = 0,720 \times 4,18 \times 10^3 \times (25,9 - 25,4)$$

$$\Delta U_{\text{eau}} = 1,50 \times 10^3 \text{ J}.$$

Ce que le correcteur attend : la masse convertie en kilogrammes ($720 \text{ g} = 0,720 \text{ kg}$) et le fait qu'un écart de température est le même en °C et en K, $\Delta T = \Delta \theta = 0,5 \text{ K}$: nul besoin de convertir les températures. La valeur est positive : l'eau reçoit bien de l'énergie.

Q.5. D'après Q.3, $\Delta U_{\text{carrelage}} = -\Delta U_{\text{eau}} = -1,5048 \times 10^3 \text{ J}$, et $\Delta U_{\text{carrelage}} = C_{\text{carrelage}} (\theta_f - \theta_{i \text{ carrelage}})$, d'où

$$C_{\text{carrelage}} = \frac{-\Delta U_{\text{eau}}}{\theta_f - \theta_{i \text{ carrelage}}} = \frac{-1,5048 \times 10^3}{25,9 - 39,7} = \frac{-1,5048 \times 10^3}{-13,8}$$

$$C_{\text{carrelage}} = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le signe est cohérent : le carrelage se refroidit ($\Delta \theta < 0$) et cède de l'énergie ($\Delta U < 0$), donc $C_{\text{carrelage}} > 0$.

Q.6. Par définition de la capacité thermique volumique :

$$c_{v \text{ carrelage}} = \frac{C_{\text{carrelage}}}{V} = \frac{109}{5,50 \times 10^{-5}} = 1,98 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Q.7. En reportant dans la définition de l'effusivité :

$$E_{\text{carrelage}} = \sqrt{\lambda_{\text{carrelage}} \times c_{v \text{ carrelage}}} = \sqrt{1,3 \times 1,98 \times 10^6} = \sqrt{2,58 \times 10^6}$$

$$E_{\text{carrelage}} = 1,60 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}.$$

(Le calcul mené avec les valeurs non arrondies donne $1,605 \times 10^3$: l'accord est parfait. La donnée $\lambda_{\text{carrelage}}$ n'ayant que deux chiffres significatifs, on ne revendiquerait en toute rigueur que $1,6 \times 10^3$.)

Q.8. On compare les deux effusivités :

$$\frac{E_{\text{carrelage}}}{E_{\text{bois}}} = \frac{1,60 \times 10^3}{0,476 \times 10^3} = 3,4.$$

L'effusivité du carrelage est environ 3,4 fois plus grande que celle du bois. C'est bien ce qu'annonce le texte : le carrelage, comme la pierre ou l'acier, a une **forte** effusivité et absorbe donc rapidement l'énergie thermique du pied sans que sa surface ne s'échauffe notablement ; le bois a une **faible** effusivité, l'énergie reçue reste en surface et celle-ci se réchauffe vite. Les valeurs mesurées sont donc cohérentes avec le texte d'introduction.

2. Mesure et calcul de la température de contact **Q.9.** $T_{\text{mesure.SB}} = \theta_{\text{mesure.SB}} + 273 = 28,3 + 273 = 301,3 \text{ K}$. L'incertitude type est inchangée par ce simple décalage d'origine : $u(T) = 0,2 \text{ K}$.

Q.10. Les températures initiales en kelvin valent $T_{\text{silicone}} = 34,1 + 273 = 307,1 \text{ K}$ et $T_{\text{bois}} = 19,6 + 273 = 292,6 \text{ K}$. La relation fournie donne :

$$T_{\text{calcul.SB}} = \frac{E_{\text{silicone}} T_{\text{silicone}} + E_{\text{bois}} T_{\text{bois}}}{E_{\text{silicone}} + E_{\text{bois}}} = \frac{0,756 \times 10^3 \times 307,1 + 0,476 \times 10^3 \times 292,6}{(0,756 + 0,476) \times 10^3}$$

$$T_{\text{calcul.SB}} = \frac{3,714 \times 10^5}{1,232 \times 10^3} = 301,5 \text{ K} \quad (\text{soit } 28,5 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

La température de contact est une *moyenne pondérée* des deux températures initiales, les poids étant les effusivités : le silicone étant plus effusif que le bois, la température de contact est plus proche de celle du silicone que de celle du bois.

Q.11. On compare mesure et calcul dans les deux cas :

Contact	$T_{\text{mesure}} \text{ (K)}$	$T_{\text{calcul}} \text{ (K)}$	écart $ T_{\text{mesure}} - T_{\text{calcul}} $
silicone-bois	301,3	301,5	0,2 K
silicone-carrelage	297,2	297,4	0,2 K

Dans les deux cas l'écart vaut 0,2 K, soit exactement une incertitude type de mesure ($u = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Le quotient

$$\frac{|T_{\text{mesure}} - T_{\text{calcul}}|}{u} = \frac{0,2}{0,2} = 1 < 2$$

est inférieur à 2 : les valeurs mesurées et calculées sont **compatibles**. Le modèle de la moyenne pondérée par les effusivités décrit donc correctement la température de contact.

Q.12. Le pied est toujours à la même température (environ $34 \text{ }^\circ\text{C}$) et les deux sols sont à la même température ; pourtant les températures de contact diffèrent :

$$\theta_{\text{mesure.SB}} = 28,3 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{contre} \quad \theta_{\text{mesure.SC}} = 297,2 - 273 = 24,2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Sur le carrelage, la température de contact est plus basse de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. C'est la conséquence directe de la pondération par les effusivités : comme $E_{\text{carrelage}} > E_{\text{silicone}}$, la température de contact est tirée vers celle du carrelage (froid), tandis que $E_{\text{bois}} < E_{\text{silicone}}$ tire la température de contact vers celle du pied. Autrement dit, le carrelage absorbe très vite l'énergie thermique du pied sans s'échauffer en surface, alors que la surface du bois s'échauffe rapidement et cesse presque de prendre de l'énergie au pied. Les récepteurs thermiques de la peau étant sensibles à cette température de contact (et au flux qui la traverse), le carrelage est ressenti comme **froid** et le parquet comme **tiède**, bien que les deux sols soient à la même température.

3. Transfert conducto-convectif Q.13. Aux trois modes de transfert (conduction, convection, rayonnement), l'eau liquide ajoute la **convection** : le liquide au contact de la poche se réchauffe, sa masse volumique diminue, il se met en mouvement et est remplacé par de l'eau plus froide. Ce déplacement d'ensemble de matière, impossible dans un solide (où seule la conduction opère), accélère fortement l'échange : on parle de transfert *conducto-convectif*.

Q.14. Le flux thermique est la puissance thermique échangée, c'est-à-dire l'énergie transférée par unité de temps : $\phi = \frac{Q}{\Delta t}$. Pendant une durée très petite Δt , pendant laquelle ϕ peut être considéré comme constant :

$$Q = \phi \times \Delta t.$$

Q.15. Système : le silicone de la poche, de capacité thermique C_{silicone} , de température $\theta(t)$. Il est immobile et incompressible : il ne reçoit aucun travail, $W = 0$. Le premier principe appliqué pendant la durée Δt donne :

$$\Delta U = Q \quad \text{avec} \quad \Delta U = C_{\text{silicone}} \Delta \theta \quad \text{et} \quad Q = \phi \Delta t.$$

Donc $C_{\text{silicone}} \Delta \theta = \phi \Delta t$, soit $\frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \frac{\phi}{C_{\text{silicone}}}$. En faisant tendre Δt vers zéro :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\phi}{C_{\text{silicone}}} = \frac{h_{\text{eau-silicone}} S (\theta_T - \theta)}{C_{\text{silicone}}}$$

en utilisant la loi de Newton. Or $\tau = \frac{C_{\text{silicone}}}{h_{\text{eau-silicone}} S}$, donc $\frac{h_{\text{eau-silicone}} S}{C_{\text{silicone}}} = \frac{1}{\tau}$ et

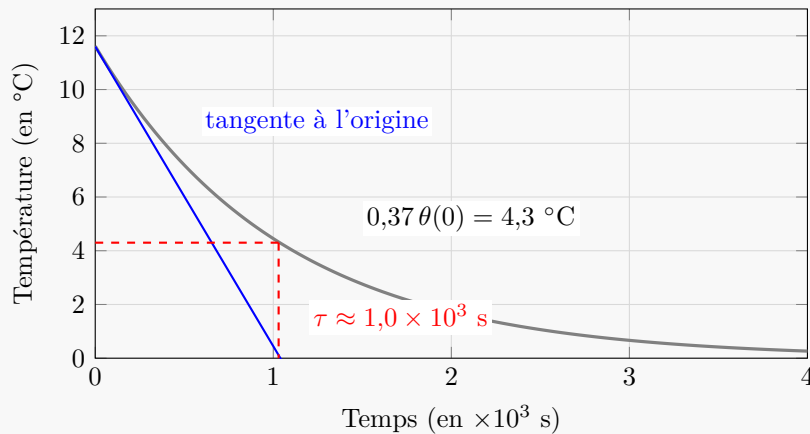
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau} (\theta_T - \theta) \quad \Rightarrow \quad \frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{\tau} \times \theta = \frac{1}{\tau} \times \theta_T.$$

C'est bien l'équation différentielle demandée. *Ce que le correcteur attend :* Q est le transfert reçu par le silicone ; la loi de Newton est écrite avec $(\theta_T - \theta)$, négatif ici puisque $\theta > \theta_T$, ce qui traduit un refroidissement.

Q.16. Les deux courbes ont la même allure : une décroissance exponentielle depuis $\theta(0) \approx 11,6 \text{ }^\circ\text{C}$ vers une asymptote horizontale voisine de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est bien la température θ_T du

thermostat eau/glace (le modèle donne $16,3 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$, soit $0 \text{ }^\circ\text{C}$ aux erreurs de mesure près). Elles sont pratiquement superposées sur toute la durée de l'acquisition. Dans le détail, on relève trois différences : les tout premiers points mesurés (environ $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $14 \text{ }^\circ\text{C}$ puis $13 \text{ }^\circ\text{C}$) sont nettement *au-dessus* du modèle, qui ne démarre qu'à $11,6 \text{ }^\circ\text{C}$; de $t \approx 0,2 \times 10^3$ à $t \approx 2 \times 10^3$ s les points mesurés passent légèrement *en dessous* du modèle (écart maximal de l'ordre de $0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ vers $t = 0,7 \times 10^3$ s) ; entre $2,5 \times 10^3$ et 6×10^3 s ils repassent très légèrement *au-dessus* (de l'ordre de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$), puis les deux séries se confondent sur l'asymptote. *Commentaire* : le modèle exponentiel issu de la loi de Newton rend donc bien compte de l'expérience, sauf aux tout premiers instants, où la mise en place du contact avec le thermostat n'est pas encore achevée ; les écarts résiduels s'expliquent par le fait que la poche n'est pas à température uniforme (le thermomètre est au centre et la surface se refroidit d'abord) et que h n'est pas rigoureusement constant.

Q.17. Construction graphique. On trace la tangente à la courbe à l'instant $t = 0$: pour une décroissance exponentielle vers l'asymptote $\theta_T \approx 0$, cette tangente coupe l'asymptote à la date $t = \tau$. On peut aussi utiliser le fait qu'à $t = \tau$ l'écart initial a été réduit de 63 % : il reste 37 % de $\theta(0) - \theta_T$, soit $0,37 \times 11,6 = 4,3 \text{ }^\circ\text{C}$; l'abscisse du point d'ordonnée $4,3 \text{ }^\circ\text{C}$ donne τ .



Les deux constructions donnent la même lecture : $\tau \approx 1,0 \times 10^3$ s (environ 17 min), en accord avec la valeur $1,04 \times 10^3$ s de l'équation du modèle. La lecture graphique étant peu précise, on ne garde que deux chiffres significatifs.

Q.18. De $\tau = \frac{C_{\text{silicone}}}{h_{\text{eau-silicone}} S}$ on tire :

$$h_{\text{eau-silicone}} = \frac{C_{\text{silicone}}}{\tau S} = \frac{179}{1,04 \times 10^3 \times 0,0172} = \frac{179}{17,9} = 10,0 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2},$$

soit $h_{\text{eau-silicone}} = 1,0 \times 10^1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ si l'on s'en tient aux deux chiffres significatifs que permet une lecture graphique. (Avec la valeur lue $\tau = 1,0 \times 10^3$ s on obtient 10,4 : même résultat à deux chiffres significatifs.) L'unité se vérifie : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ divisé par $\text{s} \cdot \text{m}^2$ donne bien des $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, c'est-à-dire des $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Q.19. On compare :

$$\frac{h_{\text{eau-silicone}}}{h_{\text{air-silicone}}} = \frac{10,0}{3,51} = 2,8.$$

Le coefficient conducto-convectif entre l'eau et le silicone est environ trois fois plus grand que celui entre l'air et le silicone. Or, d'après la loi de Newton et l'indication de l'énoncé, plus h est grand, plus le flux thermique est important à écart de température donné ; le temps caractéristique $\tau = C/(hS)$ est alors trois fois plus court. Le pied se refroidit donc **plus vite dans l'eau que dans l'air**. C'est l'expérience quotidienne : une eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ paraît beaucoup plus froide que l'air à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exercice 2

Sujet — HOPE, l'espoir du dihydrogène vert — 5 points

Le dihydrogène représente l'une des alternatives à l'usage des combustibles fossiles pour le transport de l'énergie. Cependant, 96 % de sa production se fait à partir de méthane : c'est le dihydrogène gris. Aujourd'hui, c'est le procédé le plus économique mais c'est aussi le plus polluant.

Un espoir apparaît avec HOPE (*Hydrogen Offshore Production for Europe*), projet de production de dihydrogène non polluant (dihydrogène vert) en pleine mer piloté par la start-up française Lhyfe. On utilise un électrolyseur pour produire du dihydrogène vert par électrolyse de l'eau de mer. La plateforme en mer porte un électrolyseur de 10 MW avec ses transformateurs haute tension et ses redresseurs ; elle est alimentée par une éolienne flottante et reliée à la côte, sur environ 1 km, par un câble sous-marin et par un pipeline flexible qui exporte le dihydrogène, comprimé à 350 bar. (*D'après smart-appart.fr*)

Données :

- masse molaire atomique : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- charge d'une mole d'électrons : $F = N_A \times e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- couples d'oxydo-réduction mis en jeu dans la réaction : $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
- $1 \text{ W} \cdot \text{h} = 3600 \text{ J}$;
- la relation entre la capacité (ou quantité d'électricité transférée) Q (en $\text{A} \cdot \text{h}$) et la durée de transfert Δt (en h), pour une intensité électrique I (en A), est donnée par la relation : $Q = I \times \Delta t$.

Une éolienne flottante permet l'alimentation en énergie de la plateforme. Celle-ci possède une turbine qui a produit, au cours du mois de décembre 2023, une énergie électrique de 922 MW · h.

Q.1. Déterminer, en MW · h, l'énergie moyenne produite par l'éolienne chaque jour au mois de décembre 2023.

On réalise au laboratoire l'électrolyse de l'eau de mer. La tension U appliquée aux bornes de l'électrolyseur est de 4,74 V et le courant électrique I qui circule est de 7,25 mA pendant une durée $\Delta t = 6 \text{ min } 47 \text{ s}$.

Q.2. Compléter le document 2 de l'**annexe à rendre avec la copie** en y faisant figurer le sens de circulation du courant électrique I et celui des électrons dans le circuit électrique.

Q.3. Écrire les demi-équations électroniques des deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction. Dans les encadrés de l'**annexe à rendre avec la copie**, associer à chaque électrode de l'électrolyseur la demi-équation se produisant lors de l'électrolyse.

Q.4. En déduire l'équation de réaction modélisant la transformation qui a lieu au sein de l'électrolyseur.

Q.5. Exprimer en fonction de I , Δt et F la quantité de matière d'électrons échangés dans cet électrolyseur. Calculer sa valeur.

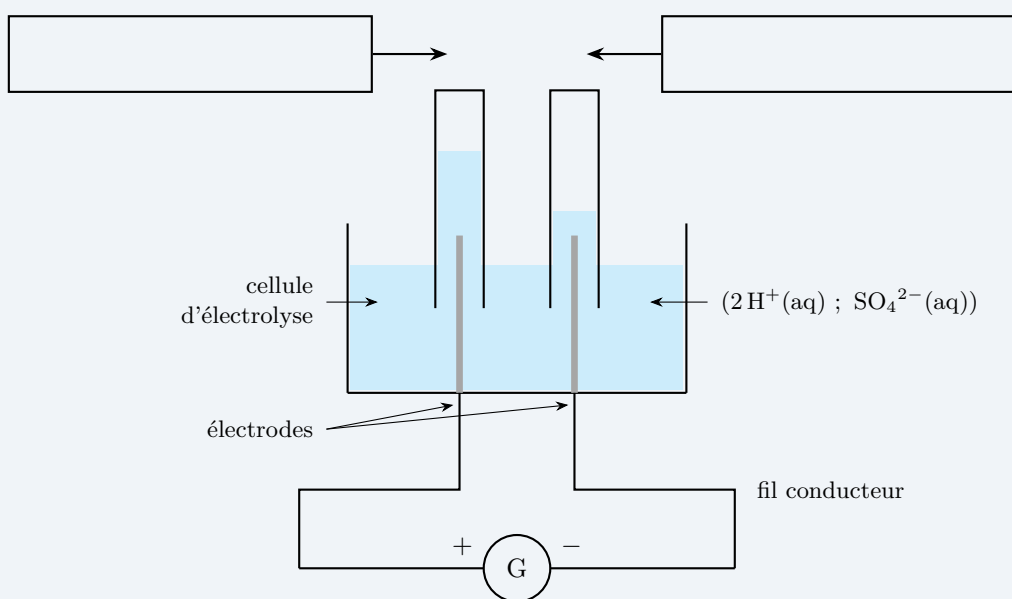
Q.6. Montrer que la masse de dihydrogène produite vaut $3,06 \times 10^{-5}$ g dans l'électrolyseur du laboratoire.

Q.7. Calculer l'énergie nécessaire dans ces conditions pour récupérer 400 kg de dihydrogène, masse que l'industriel espère récupérer par jour.

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 doit être correctement présentée.

Q.8. Vérifier si ce résultat est cohérent avec le résultat trouvé dans la question Q.1. Commenter.

Annexe à rendre avec la copie — document 2



Corrigé

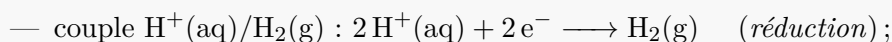
Q.1. Le mois de décembre compte 31 jours. L'énergie moyenne produite par jour est le quotient de l'énergie totale par le nombre de jours :

$$E_{\text{jour}} = \frac{E_{\text{décembre}}}{31} = \frac{922}{31} = 29,7 \text{ MW} \cdot \text{h}.$$

Cela correspond à une puissance électrique moyenne $P = \frac{29,7}{24} = 1,24 \text{ MW}$, soit environ le huitième des 10 MW que l'électrolyseur de la plateforme peut absorber : l'ordre de grandeur à retenir pour la question Q.8 est celui du mégawatt.

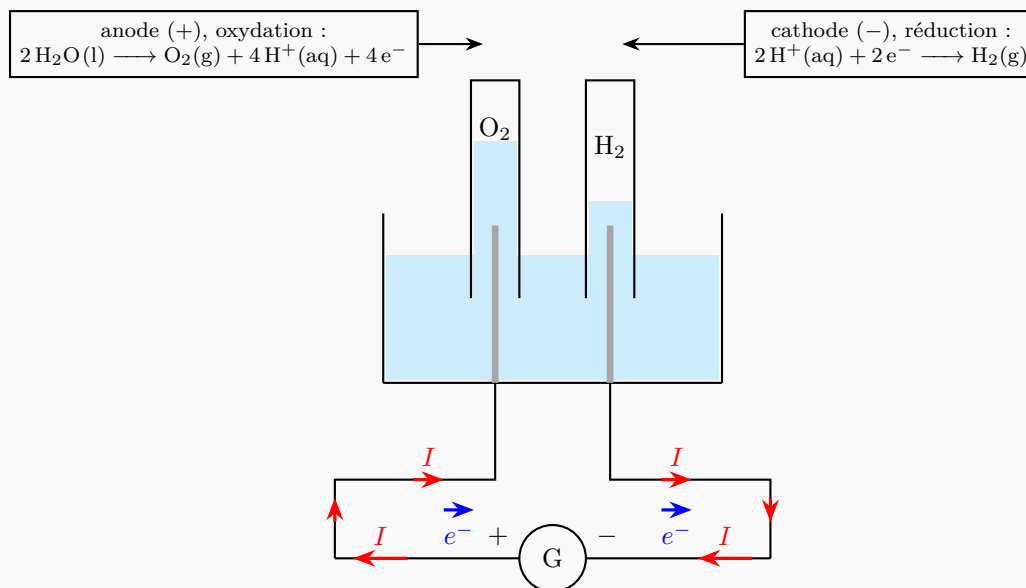
Q.2. C'est le générateur G qui **impose** le sens du courant : dans le circuit extérieur, le courant électrique I sort de la borne + du générateur, parcourt le fil de gauche, traverse l'électrode de gauche puis la solution, ressort par l'électrode de droite et revient à la borne -. Les électrons, porteurs de charge négative, circulent dans les fils *en sens inverse* du courant conventionnel : ils quittent la borne - du générateur, rejoignent l'électrode de droite (où ils sont consommés), et sont arrachés à l'électrode de gauche pour revenir vers la borne +. *Attention* : il n'y a pas d'électrons libres dans la solution ; le courant y est assuré par la migration des ions H^+ et SO_4^{2-} .

Q.3. Les deux couples donnent les demi-équations électroniques suivantes :



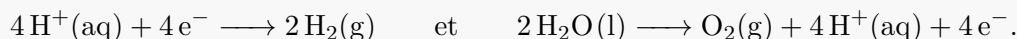
— couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ (oxydation).

L'électrode reliée au pôle + du générateur (électrode de gauche) est l'**anode** : elle est le siège de l'**oxydation** de l'eau, il s'y dégage du dioxygène. L'électrode reliée au pôle - (électrode de droite) est la **cathode** : elle est le siège de la **réduction** des ions H^+ , il s'y dégage du dihydrogène. (Dans une électrolyse, contrairement à une pile, l'anode est le pôle + et la cathode le pôle - ; mais « anode = oxydation » reste vrai.)

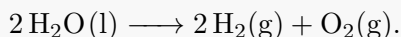


en rouge : sens du courant I ; en bleu : sens de circulation des électrons dans les fils

Q.4. Pour combiner les deux demi-équations, on égalise le nombre d'électrons échangés : on multiplie par 2 la demi-équation de réduction pour faire apparaître 4 électrons :



En additionnant membre à membre, les 4 électrons et les 4 ions H^+ se simplifient :



C'est l'équation de l'électrolyse de l'eau. On vérifie sur le schéma que le volume de dihydrogène recueilli est bien le double de celui du dioxygène.

Q.5. La quantité d'électricité transférée s'écrit $Q = I \times \Delta t$ et elle est reliée à la quantité de matière d'électrons par $Q = n(\text{e}^-) \times F$. En égalant :

$$n(\text{e}^-) = \frac{I \times \Delta t}{F}.$$

Application numérique, avec $I = 7,25 \text{ mA} = 7,25 \times 10^{-3} \text{ A}$ et $\Delta t = 6 \times 60 + 47 = 407 \text{ s}$:

$$n(\text{e}^-) = \frac{7,25 \times 10^{-3} \times 407}{96\,500} = \frac{2,95}{96\,500} = 3,06 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Ce que le correcteur attend : l'intensité convertie en ampères et la durée en secondes (pour que Q soit en coulombs, puisque F est en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Travailler en $\text{A} \cdot \text{h}$ conduirait à une erreur d'un facteur 3600.

Q.6. D'après la demi-équation à la cathode, $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$, il se forme une molécule de H_2 pour deux électrons consommés :

$$n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{3,06 \times 10^{-5}}{2} = 1,53 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

La masse molaire du dihydrogène vaut $M(\text{H}_2) = 2 \times M(\text{H}) = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où :

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) = \frac{I \Delta t}{2F} \times M(\text{H}_2) = 1,53 \times 10^{-5} \times 2,0$$

$$m(\text{H}_2) = 3,06 \times 10^{-5} \text{ g}.$$

Q.7. Démarche. On calcule d'abord l'énergie électrique consommée par l'électrolyseur du laboratoire pendant la durée Δt , puis on suppose que l'énergie consommée est *proportionnelle* à la masse de dihydrogène produite (mêmes conditions de fonctionnement, même rendement), ce qui permet un produit en croix jusqu'à 400 kg.

Énergie consommée au laboratoire ($E = P \Delta t = U I \Delta t$) :

$$E_{\text{labo}} = 4,74 \times 7,25 \times 10^{-3} \times 407 = 14,0 \text{ J}$$

pour $m(\text{H}_2) = 3,06 \times 10^{-5} \text{ g}$ de dihydrogène. Pour $m' = 400 \text{ kg} = 4,00 \times 10^5 \text{ g}$:

$$E = E_{\text{labo}} \times \frac{m'}{m(\text{H}_2)} = 14,0 \times \frac{4,00 \times 10^5}{3,06 \times 10^{-5}} = 1,83 \times 10^{11} \text{ J}.$$

Ce que le correcteur attend : les 400 kg convertis en grammes avant le produit en croix, et une énergie exprimée en notation scientifique.

Q.8. Pour comparer, on convertit cette énergie dans l'unité de la question Q.1. Comme $1 \text{ W} \cdot \text{h} = 3600 \text{ J}$:

$$E = \frac{1,83 \times 10^{11}}{3600} = 5,08 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{h} = 50,8 \text{ MW} \cdot \text{h}.$$

Or l'éolienne n'a produit en moyenne que $29,7 \text{ MW} \cdot \text{h}$ par jour en décembre 2023 :

$$\frac{50,8}{29,7} = 1,7.$$

Le résultat n'est donc **pas cohérent** : il faudrait environ 1,7 fois plus d'énergie que l'éolienne n'en produit pour obtenir les 400 kg de dihydrogène espérés chaque jour, avec les performances de l'électrolyseur du laboratoire.

Commentaire. Cet écart ne condamne pas le projet, car l'électrolyseur du laboratoire est très peu performant : il fonctionne sous $U = 4,74 \text{ V}$, alors que la tension minimale théorique de l'électrolyse de l'eau est de l'ordre de $1,2 \text{ V}$. Une grande partie de l'énergie est dissipée par effet Joule et par les surtensions aux électrodes. À masse de dihydrogène produite égale, l'énergie consommée est proportionnelle à U : un électrolyseur industriel fonctionnant vers $1,8 \text{ V}$ n'en consommerait que $\frac{1,8}{4,74} = 0,38$ fois autant (soit environ 2,6 fois moins), c'est-à-dire de l'ordre de $0,38 \times 50,8 \approx 19 \text{ MW} \cdot \text{h}$ par jour : la production de l'éolienne redeviendrait alors suffisante. On peut aussi souligner que la production éolienne est très variable d'un jour à l'autre ($29,7 \text{ MW} \cdot \text{h}$ n'est qu'une moyenne mensuelle) et qu'il faudrait, soit plusieurs éoliennes, soit un stockage, pour lisser la production.

Exercice 3

Sujet — La lessive de cendre — 4 points

La lessive de cendre est une lessive maison très simple à fabriquer. Il suffit de tamiser les cendres de bois produites par un feu de cheminée puis d'en mettre l'équivalent d'un verre par litre d'eau, de laisser reposer et de filtrer le tout. On obtient ainsi une lessive écologique. L'objectif de cet exercice est d'étudier les caractéristiques chimiques de cette lessive pour déterminer la quantité à utiliser en machine à laver.

1. Étude de l'ion carbonate Les cendres de bois contiennent de nombreuses espèces chimiques. Parmi elles, les ions carbonate CO_3^{2-} sont en quantité significative et possèdent des propriétés acido-basiques.

Données :

- couples acide-base :
 - dihydrogénocarbonate / ion hydrogénocarbonate : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$;
 - ion hydrogénocarbonate / ion carbonate : $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$;
 - couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HO}^-(\text{aq})$;
- masse molaire du carbonate de potassium : $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et $\text{p}K_e = 14,0$.

Q.1. Définir une espèce chimique basique selon Brönsted.

Pour étudier le comportement des ions carbonate de la lessive de cendre, on pèse au laboratoire une masse $m = 3,0 \text{ g}$ de carbonate de potassium $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ que l'on dissout dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On obtient ainsi la solution aqueuse S.

Q.2. Calculer la concentration en quantité de matière des ions carbonate dans la solution S.

Q.3. Écrire et ajuster l'équation de la réaction acido-basique se produisant entre CO_3^{2-} et H_2O .

Le pH de la solution S est de 11,8.

Q.4. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- dans la solution S.

Q.5. Comparer la concentration en ions hydroxyde à la concentration apportée en ions carbonate. En déduire que l'ion carbonate est une base faible, permettant d'assimiler la lessive de cendre à une solution d'ions carbonate.

2. Titrage des espèces basiques contenues dans la lessive de cendre L'objectif de cette partie est de déterminer un encadrement du volume de lessive de cendre à introduire dans la machine à laver pour remplacer une lessive classique. Pour cela, on réalise un titrage des ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ présents dans la lessive de cendre.

Données : pour une machine contenant 5 kg de linge, l'étiquette d'une lessive commerciale préconise, selon la dureté de l'eau du robinet, les quantités en espèces chimiques basiques suivantes :

Dureté de l'eau du robinet	Très douce	Douce	Dure	Très dure
Quantité d'espèces chimiques basiques à introduire	Entre $4,0 \times 10^{-3}$ et $5,0 \times 10^{-3}$ mol	Entre $5,0 \times 10^{-3}$ et $6,0 \times 10^{-3}$ mol	Entre $6,0 \times 10^{-3}$ et $1,0 \times 10^{-2}$ mol	Entre $1,0 \times 10^{-2}$ et $1,5 \times 10^{-2}$ mol

D'après une étiquette d'une lessive commerciale.

Pour une lessive commerciale, cela correspond à un volume de lessive compris entre 50 et 150 mL.

Protocole : on dispose d'une solution de lessive de cendre notée S_0 . On réalise une solution S_1 à partir d'une dilution par 10 de la solution S_0 . Le titrage d'un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution S_1 est réalisé par pH-métrie. L'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $c_A = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la solution titrante.

Q.6. Écrire les demi-équations des deux couples acide-base mettant en jeu les ions carbonate et du couple $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$, et justifier que l'équation support de la réaction de titrage s'écrit :



Dans la pratique, la courbe de titrage fait apparaître deux sauts de pH. On admet que le volume équivalent correspondant à la réaction précédente vaut $V_{\text{eq}} = 17,0$ mL.

Q.7. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière en ions carbonate de la lessive de cendre S_0 .

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 doit être correctement présentée.

Des mesures effectuées conduisent à qualifier l'eau de dure.

Q.8. Déterminer un encadrement du volume de lessive de cendre à introduire dans la machine à laver pour répondre aux préconisations de l'étiquette. Commenter le résultat obtenu.

Corrigé

1. Étude de l'ion carbonate **Q.1.** Selon Brönsted, une **base** est une espèce chimique capable de **capter (gagner) un ou plusieurs protons** H^+ au cours d'une transformation chimique. La base et l'acide qui lui correspond forment un couple acide-base AH/A^- , reliés par la demi-équation $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$.

Q.2. La quantité de carbonate de potassium dissous vaut :

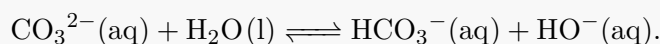
$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M(\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{3,0}{138,0} = 2,17 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

L'équation de dissolution s'écrit $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$: il se forme un ion carbonate par formule dissoute, donc $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{K}_2\text{CO}_3)$. Avec $V = 100,0 \text{ mL} = 0,1000 \text{ L}$:

$$c = \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{V} = \frac{2,17 \times 10^{-2}}{0,1000} = 0,22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

C'est la concentration *apportée* en ions carbonate : $c = 2,2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q.3. L'ion carbonate est la base du couple $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$; l'eau joue ici le rôle d'acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HO}^-(\text{aq})$. Les deux demi-équations $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$ donnent, par addition :



La libération d'ions hydroxyde explique le caractère basique de la solution S (pH = 11,8) et le pouvoir détergent de la lessive de cendre.

Q.4. Le produit ionique de l'eau impose $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = K_e$ à 25 °C, avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Donc :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} = 10^{11,8-14,0} = 10^{-2,2}$$

$$[\text{HO}^-] = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ce que le correcteur attend : l'écriture $10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$ (ou le quotient $K_e/10^{-\text{pH}}$), et deux chiffres significatifs cohérents avec le pH donné à 0,1 près.

Q.5. On compare les deux concentrations :

$$\frac{[\text{HO}^-]}{c} = \frac{6,3 \times 10^{-3}}{0,22} = 2,9 \times 10^{-2} \approx 3 \, \%.$$

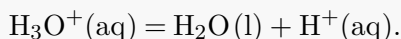
La concentration en ions hydroxyde est donc environ 35 fois plus petite que la concentration apportée en ions carbonate. Or, d'après l'équation de la question Q.3, si la réaction avec l'eau était *totale*, chaque ion carbonate aurait produit un ion hydroxyde et on aurait $[\text{HO}^-] = c = 0,22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c'est-à-dire un pH de 13,3. Ce n'est pas le cas : le taux d'avancement final vaut seulement $\tau \approx 3 \, \%$, la transformation est très limitée. L'ion carbonate est donc une **base faible**.

Conséquence pratique : environ 97 % des ions carbonate apportés restent sous la forme CO_3^{2-} en solution. On peut donc assimiler la lessive de cendre à une simple solution d'ions carbonate, et titrer ces ions pour connaître la quantité d'espèces basiques qu'elle contient.

2. Titration des espèces basiques **Q.6.** Les deux couples mettant en jeu les ions carbonate donnent les demi-équations acido-basiques :

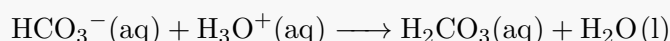
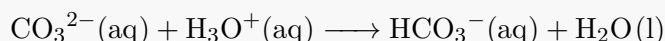


La solution titrante est un acide fort : le proton est apporté par l'ion oxonium, du couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, de demi-équation

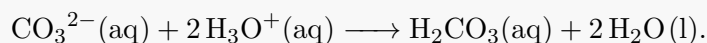


Remarque : l'énoncé demande le couple « $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ », dont la demi-équation s'écrirait $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. C'est une coquille du sujet — l'eau y est de surcroît notée (aq) au lieu de (l), alors que la liste des données la note bien $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ est celui de la question Q.3 ; celui qui intervient dans l'équation support proposée est $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, puisque c'est l'ion H_3O^+ de l'acide chlorhydrique que l'on verse. On écrit donc la demi-équation de ce dernier, et le raisonnement demandé aboutit bien à l'équation annoncée.

L'ion carbonate capte successivement deux protons. En additionnant les deux demi-équations de l'acide carbonique et deux fois celle de l'ion oxonium :

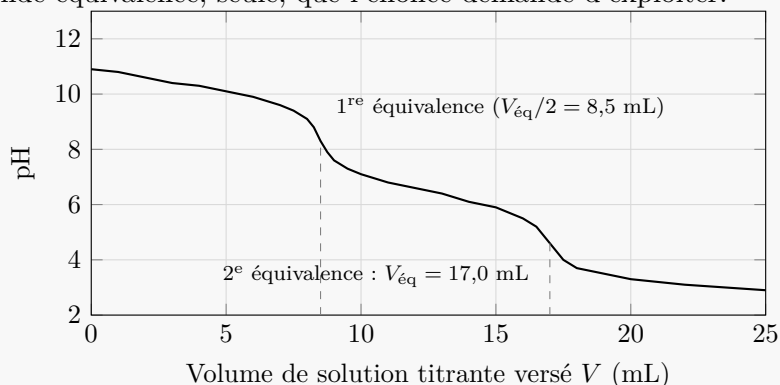


puis, en sommant ces deux étapes et en simplifiant HCO_3^- qui apparaît des deux côtés :



C'est bien l'équation support annoncée. Ces deux étapes successives sont précisément ce qui produit les **deux sauts de pH** de la courbe de titrage : le premier à la *première équivalence*, en $V_{\text{eq}}/2 = 8,5 \text{ mL}$, quand tout l'ion carbonate a été converti en HCO_3^- ; le second à la *seconde*

équivalence, en $V_{\text{eq}} = 17,0$ mL, quand tout l'hydrogénocarbonate a été converti en H_2CO_3 . C'est cette seconde équivalence, seule, que l'énoncé demande d'exploiter.



Allure de la courbe pH-métrique : schéma reconstitué pour la discussion, la courbe n'étant pas fournie par le sujet.

Q.7. Démarche. On écrit la relation à l'équivalence pour la solution titrée S_1 , puis on remonte à S_0 en tenant compte de la dilution par 10.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation support : il faut **deux** ions oxonium par ion carbonate, donc

$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}}}{2} = n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{initial}} \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_{\text{eq}}}{2} = c_1 V_1,$$

d'où

$$c_1 = \frac{c_A V_{\text{eq}}}{2 V_1} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 17,0}{2 \times 10,0} = 4,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

(Les volumes étant tous deux en mL, leur quotient est sans dimension : inutile de les convertir.)

La solution S_1 ayant été obtenue par dilution d'un facteur 10 de S_0 , la conservation de la quantité de matière lors d'une dilution donne $c_0 = 10 c_1$:

$$c_0 = 10 \times 4,25 \times 10^{-3} = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ce que le correcteur attend : le facteur 2 de la stœchiométrie (l'oublier double le résultat) et la multiplication — et non la division — par 10 pour revenir à la solution mère, plus concentrée.

Q.8. L'eau étant qualifiée de *dure*, l'étiquette préconise une quantité d'espèces basiques comprise entre $6,0 \times 10^{-3}$ mol et $1,0 \times 10^{-2}$ mol. Comme la lessive de cendre est assimilée à une solution d'ions carbonate (question Q.5), la quantité introduite est $n = c_0 V$, soit $V = \frac{n}{c_0}$:

$$\frac{6,0 \times 10^{-3}}{4,25 \times 10^{-2}} \leq V \leq \frac{1,0 \times 10^{-2}}{4,25 \times 10^{-2}}$$

$$0,14 \text{ L} \leq V \leq 0,24 \text{ L}, \quad \text{soit} \quad 1,4 \times 10^2 \text{ mL} \leq V \leq 2,4 \times 10^2 \text{ mL}.$$

Il faut donc verser entre 140 mL et 240 mL environ de lessive de cendre.

Commentaire. Pour la lessive commerciale, le volume préconisé est compris entre 50 et 150 mL : la lessive de cendre est donc nettement **moins concentrée** en espèces basiques, et il faut en verser environ 1,5 à 3 fois plus pour obtenir le même effet détergent. Le résultat reste néanmoins praticable : 140 à 240 mL, c'est de l'ordre d'un grand verre, ce qui correspond bien à l'usage domestique décrit en introduction. On notera enfin que ce résultat dépend de la cendre utilisée : sa teneur en carbonate varie avec l'essence de bois brûlée et le temps de repos, d'où l'intérêt de refaire le titrage pour chaque préparation.

Ce que le correcteur attend : le choix de la bonne colonne du tableau (eau *dure*) et un encadrement, pas une valeur unique. Les deux bornes n'ont que deux chiffres significatifs, comme les quantités de l'étiquette.