

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2014

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 3 h 30 – COEFFICIENT : 6

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Ce sujet comporte trois exercices présentés sur 12 pages numérotées de 1 à 12, y compris celle-ci.

La page 12 EST À RENDRE AVEC LA COPIE, même si elle n'a pas été complétée.

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

Tous les documents nécessaires à la résolution des exercices figurent à la fin de leurs énoncés.

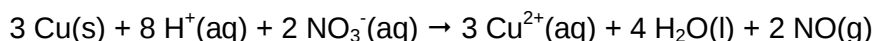
EXERCICE I. QUELLE TENEUR EN CUIVRE DANS UNE PIÈCE DE 5 CENTIMES D'EURO ? (5 points)



La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone) entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.

On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce.

Le cuivre, de masse molaire $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$, est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :



Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble.

En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.

Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à 7 mol.L^{-1} .

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S_1 .

On transfère intégralement cette solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution S_2 qui contient autant d'ions cuivre (II) qu'il y avait d'atomes de cuivre dans la pièce de départ. La solution S_2 contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre en acier de la pièce.

L'absorbance de la solution S_2 à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre (II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?

1.2. On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm. Montrer, en utilisant le document 2 et en complétant **l'ANNEXE PAGE 12 À RENDRE AVEC LA COPIE**, que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.

2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

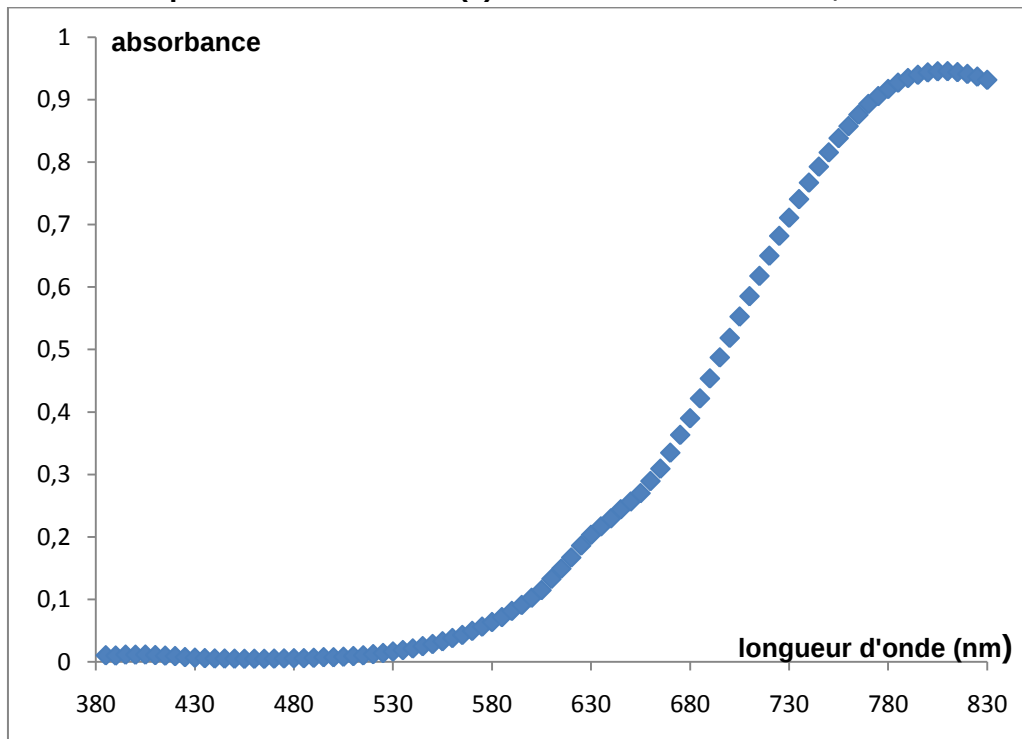
3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.

3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

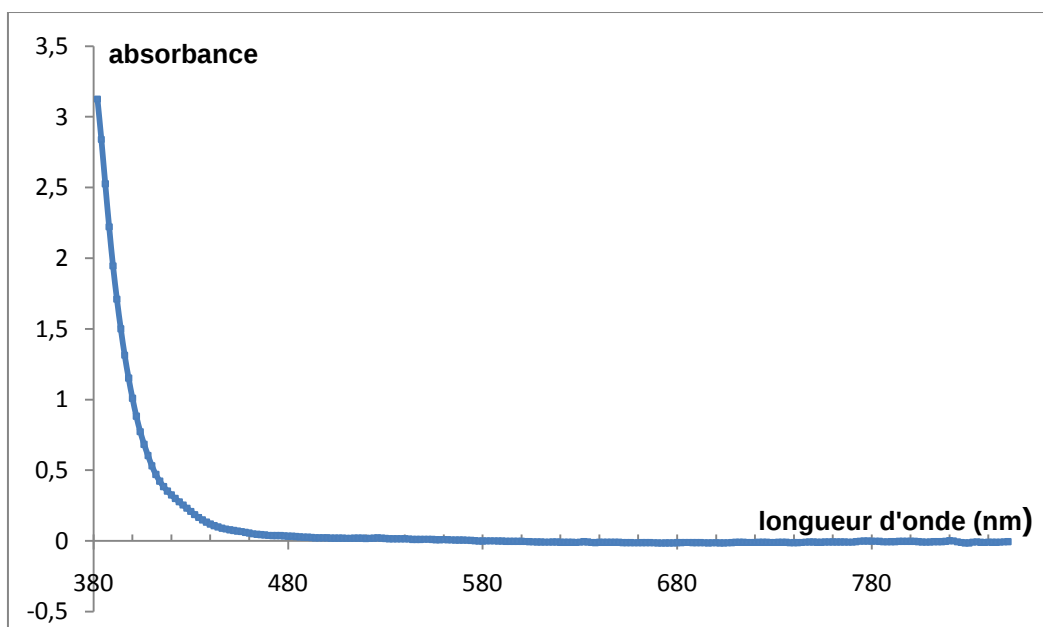
Document 1 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.

Solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu^{2+} de concentration $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



Solution aqueuse d'ions fer (III) Fe^{3+} de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	rouge
longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

Document 2 : Courbe d'étalonnage.

Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues à partir de divers échantillons de métal cuivre pur :

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration (mol.L⁻¹)	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Incertitude élargie sur la moyenne : } U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x}),$$

avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68 % ;

$k = 2$ pour un niveau de confiance de 95 % ;

$k = 3$ pour un niveau de confiance de 98 %.

EXERCICE II. LE BÂTIMENT À ÉNERGIE POSITIVE (10 points)

Le « bâtiment à énergie positive » est un concept de bâtiment performant. Il pourrait peut-être constituer l'une des réponses possibles aux défis énergétiques et environnementaux d'aujourd'hui. Il est toutefois encore peu mis en œuvre, notamment en raison des contraintes économiques et d'un faible retour d'expérience.

1. Consommation d'énergie et « indice de développement humain ».

À partir du document 1 et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes :

1.1 Estimer le coût annuel de la consommation électrique en France par habitant.

1.2 Interpréter la figure 1 en 10 lignes maximum.

2. Une première piste pour une maison à énergie positive : utilisation de matériaux isolants.

Un pan de mur de 20 m² sépare l'intérieur de l'extérieur de la maison. De l'intérieur vers l'extérieur, les matériaux utilisés sont les suivants :

- plâtre d'épaisseur $e_1 = 1,3$ cm et de conductivité thermique $\lambda = 0,325 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- polystyrène d'épaisseur $e_2 = 5,0$ cm ;
- béton d'épaisseur $e_3 = 20$ cm et de conductivité thermique $\lambda' = 1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- polystyrène d'épaisseur $e_4 = e_2 = 5,0$ cm ;
- ciment projeté d'épaisseur $e_5 = 1,5$ cm et de conductivité thermique $\lambda'' = 1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2.1 Quel est le rôle du polystyrène ? Justifier le choix de ce matériau.

2.2 Déterminer la résistance thermique équivalente R_{the} pour le pan de mur.

2.3 Entre le polystyrène et la laine de chanvre, quel matériau serait-il préférable d'utiliser ? La réponse sera soigneusement argumentée et comportera un calcul.

3. Une seconde piste pour une maison à énergie positive : utilisation d'une pompe à chaleur.

3.1 Pour évaluer les pertes thermiques d'une maison, on procède à l'expérience suivante : la masse m_a d'air à l'intérieur de la maison étant initialement à la température $T_1 = 19,0$ °C, on coupe le système de chauffage pendant une durée $\Delta t = 1,00$ h. On mesure une température finale $T_2 = 15,6$ °C.

Exprimer, puis calculer, la variation de l'énergie interne ΔU de l'air contenu dans la maison.

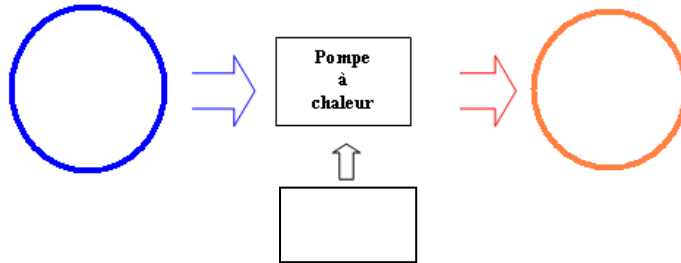
Données : capacité thermique massique de l'air : $c_a = 1000 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$;
volume intérieur de la maison : $V = 400 \text{ m}^3$;
masse volumique de l'air : $\rho = 1,3 \text{ kg.m}^{-3}$.

3.2 Interpréter le signe du résultat obtenu à la question précédente.

3.3 Déterminer la puissance thermique P_{th} nécessaire au maintien d'une température constante (égale à 19,0 °C) de l'air à l'intérieur de cette maison.

3.4 En réalité, la puissance thermique que doit fournir la pompe à chaleur pour chauffer l'habitation est $P'_{th} = 4,0 \text{ kW}$. Quelle peut être la raison de l'écart avec la valeur trouvée à la question précédente ? **On utilisera la valeur de 4,0 kW pour la suite de l'exercice.**

3.5 Qu'entend-on par l'expression « sens naturel » pour un transfert thermique dans le document 5 ? Qu'en est-il dans le cas de la pompe à chaleur ? Recopier et compléter le schéma ci-dessous représentant le bilan énergétique de la pompe à chaleur en faisant apparaître W , Q_C et Q_F et les sources en présence.



3.6 Le coefficient de performance (COP) d'une pompe à chaleur est défini par : $COP = \frac{Q_C}{W}$

3.6.1 Justifier cette expression.

3.6.2 Sachant que la puissance thermique nécessaire pour chauffer l'habitation est $P'_{th} = 4,0 \text{ kW}$, déterminer l'énergie Q_C échangée par le fluide caloporteur avec l'habitat pendant 24 heures si l'on suppose que la pompe à chaleur fonctionne sans interruption.

3.6.3 Le coefficient de performance de la pompe à chaleur étudiée vaut 3,1. En déduire le travail électrique W reçu par le compresseur de la pompe à chaleur en une journée.

3.6.4 Calculer le coût journalier d'utilisation de cette pompe à chaleur.

3.6.5 Calculer le coût journalier de la même habitation si celle-ci était chauffée par des radiateurs électriques pour lesquels le coefficient de performance vaut 1. Conclure.

3.6.6 Proposer une piste supplémentaire pour compenser le coût journalier d'utilisation de la pompe à chaleur.

Document 1 :

La consommation d'énergie par habitant est liée au bien-être social d'un pays. Celui-ci peut être mesuré par l'« indice de développement humain » (IDH), indice basé sur des mesures de santé, de longévité, d'éducation et de niveau de vie. La figure 1 représente l'indice de développement humain en fonction de la consommation globale d'électricité par habitant et par jour pour quelques pays.

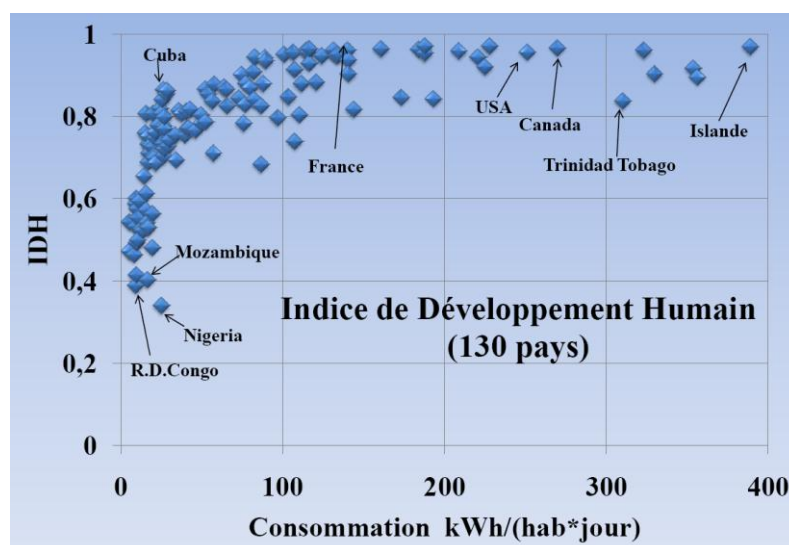


Figure 1

Prix du kWh d'électricité en France en 2013 : 0,13 €.

Document 2 : Quelques définitions.

- La résistance thermique d'une paroi est définie par : $R_{th} = \frac{e}{\lambda \times S}$ avec :
 - λ : conductivité thermique de la paroi en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 - S : surface de la paroi en m^2
 - e : épaisseur de la paroi en m
- Lorsque plusieurs parois sont superposées, la résistance thermique totale est égale à la somme des résistances thermiques de chaque paroi.

Document 3 : Conductivité thermique et bilan carbone.

	Polystyrène	Laine de chanvre
Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,036	0,039
Bilan carbone*	Élevé	Faible

*Bilan carbone : le bilan carbone d'un produit ou d'une entité humaine (individu, groupe, collectivité...) est un outil de comptabilisation des émissions de gaz à effet de serre, tenant compte de l'énergie primaire et de l'énergie finale du produit.

Document 4 : Bâtiments à énergie positive.

Les nouveaux bâtiments devraient bientôt produire en moyenne au moins autant d'énergie qu'ils en consomment grâce à des dispositifs innovants. Cet objectif d'habitat passif (ou « à énergie positive ») est fixé pour 2020 par le Grenelle 2 de l'environnement.

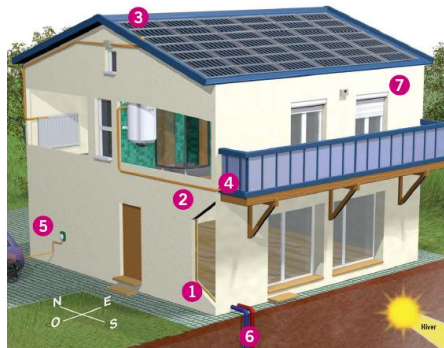


Figure 2 : extrait du dossier de presse « Bâtiments intelligents et efficacité énergétique », CEA.

- Piste 1 : l'isolation ; améliorer les matériaux isolants afin de diminuer les pertes thermiques.
- Piste 2 : l'inertie, c'est-à-dire la capacité de la maison à amortir ou à décaler les contraintes.
- Piste 3 : des panneaux solaires photovoltaïques pour produire l'électricité.
- Piste 4 : le solaire thermique pour la production d'eau chaude sanitaire.
- Piste 5 : des batteries de stockage de l'électricité pour recharger le véhicule électrique familial.
- Piste 6 : la géothermie, c'est-à-dire l'exploitation de l'énergie interne du sol comme source d'énergie pour le chauffage, avec par exemple une pompe à chaleur.
- Piste 7 : éléments domotiques pour optimiser la consommation d'énergie, comme par exemple le pilotage automatisé des volets roulants.

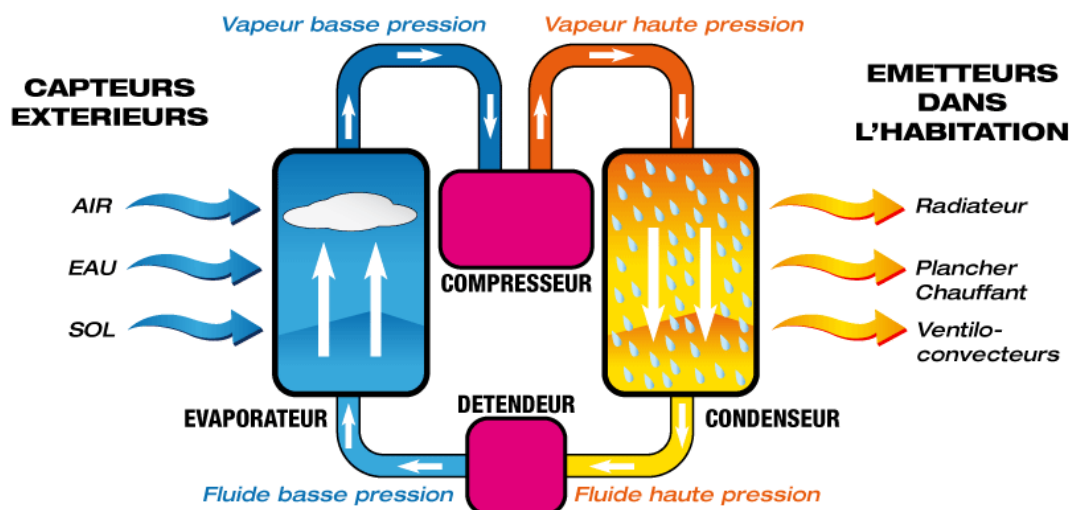
Document 5 : Fonctionnement d'une pompe à chaleur.

La pompe à chaleur (PAC en abrégé) est destinée à assurer le chauffage d'un local à partir d'une source de chaleur externe (l'air, le sol ou l'eau) dont la température est inférieure à celle du système à chauffer. La PAC est un matériel qui permet de réaliser un transfert thermique d'un milieu froid vers un milieu chaud, c'est-à-dire inverse du sens naturel.

Pour réaliser ce transfert « inverse », une dépense d'énergie est nécessaire, elle correspond à un échange de travail W fourni par un compresseur à un fluide caloporteur, c'est-à-dire un corps capable de s'écouler et qui permet d'échanger de l'énergie avec les sources chaude et froide. Ce fluide, au contact de la source froide extérieure (air, sol ou eau), absorbe de l'énergie qu'il restitue ensuite lors de son contact avec la source chaude, c'est-à-dire le local à chauffer. On fait donc décrire une série de transformations au fluide qui le ramènent, périodiquement, dans un état initial. On parle de « cycle thermodynamique ».

Dans les PAC à condensation, l'absorption et la restitution d'énergie par le fluide reposent sur le changement d'état de celui-ci :

- son évaporation (passage du fluide de l'état liquide à l'état gazeux dans l'évaporateur) permet l'absorption d'énergie lors du contact avec la source froide extérieure, l'échange d'énergie est noté Q_F ;
- sa condensation (passage du fluide de l'état gazeux à l'état liquide dans le condenseur) permet la restitution d'énergie lors du contact avec le local à chauffer, l'échange d'énergie est noté Q_C .



EXERCICE III – LE DIOXYDE DE CARBONE : LE RÉDUIRE DANS L'ATMOSPHÈRE ET LE VALORISER ? (5 points)

1. Traitement des eaux usées alcalines par le dioxyde de carbone.

Document 1 :

Pour pouvoir déverser des eaux usées dans les canalisations ou dans les eaux du domaine public, il faut que celles-ci aient un pH généralement compris entre 6,5 et 8,5.

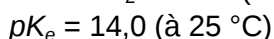
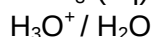
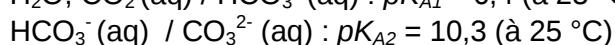
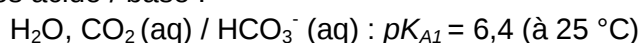
Les eaux usées alcalines (basiques) peuvent être « neutralisées » avec des acides minéraux ; cependant, le procédé technique est complexe et l'utilisation de ces acides n'est pas sans problème : corrosion, salinisation (chlorures, sulfates, phosphates, nitrates), risque de surdosage.

La « neutralisation » au dioxyde de carbone s'impose dans la plupart des cas comme la solution la plus efficace. Les domaines industriels concernés sont multiples : blanchisseries, industries du papier et de la cellulose, industries textiles, laiteries...

D'après <http://www.carbagas.ch> et <http://www.linde-gas.fr>

Données :

Couples acide / base :

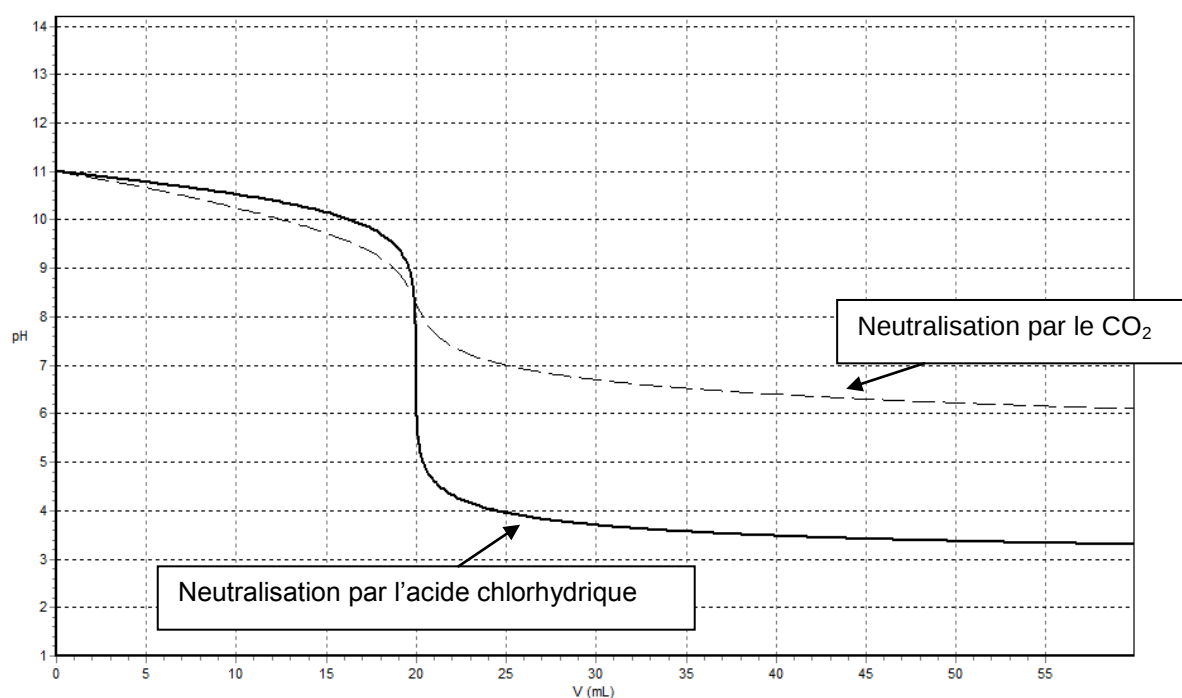


Un groupe d'élèves a comparé la « neutralisation » des eaux alcalines par un acide minéral et par le dioxyde de carbone à l'aide d'un logiciel de simulation.

Dans cette simulation, les eaux usées alcalines sont modélisées par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) notée S, de concentration molaire apportée $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le document 2 montre l'évolution du pH de la solution S lorsqu'on ajoute une solution acide. Les solutions acides utilisées sont d'une part, une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$), d'autre part une solution aqueuse de dioxyde de carbone ($\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$), de mêmes concentrations molaires apportées $c_A = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Document 2 :



Courbes de "neutralisation" de la solution S par le dioxyde de carbone (pointillés) et par l'acide chlorhydrique (trait plein)

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique dans la solution S.
- 1.2. Dans le cas de la neutralisation par le dioxyde de carbone, quelle est l'espèce carbonatée qui prédomine (parmi CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2) à l'équivalence du titrage ? Justifier.
- 1.3. En déduire l'équation de la réaction lors de l'ajout de la solution de dioxyde de carbone dans la solution S.
- 1.4. Comparer les points d'équivalence et interpréter le résultat.
- 1.5. Soit V_E le volume à l'équivalence. Pour les deux neutralisations, évaluer graphiquement les variations du pH autour de $V_E \pm 2$ gouttes. En déduire la neutralisation la plus adaptée au traitement des eaux usées.

2. Synthèse : les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

La lutte contre le réchauffement climatique constitue un défi majeur de ce début de siècle. Dans ce contexte, la diminution des émissions de dioxyde de carbone est une priorité.

À l'aide des documents et de vos connaissances personnelles, rédiger une synthèse en 15 à 20 lignes qui répond à la problématique : « **Comment réduire le dioxyde de carbone dans l'atmosphère et le valoriser ?** »

Document 3 :

Les émissions de CO_2 dans l'atmosphère sont à la fois d'origine naturelle et anthropique (issues des activités humaines). Naturellement, le CO_2 est au cœur du cycle du carbone, dans lequel a lieu un échange continu des éléments carbone entre les compartiments de l'eau, de l'air et du sol. Les activités humaines ont émis tant de CO_2 que ce cycle n'est plus capable de fonctionner de manière équilibrée.

Diminuer les émissions de CO_2 , principal gaz à effet de serre anthropique, constitue un des enjeux majeurs de ce début de siècle.

Les technologies développées pour réduire les émissions visent en premier lieu les gisements concentrés en CO_2 , comme la production d'énergie (centrales thermiques), le raffinage, la sidérurgie ou les cimenteries. Les mesures prises concernent par exemple la maîtrise de la consommation énergétique, l'amélioration de l'efficacité énergétique, ou plus récemment, le captage et le stockage du CO_2 dans le sous-sol.

La croissance de la demande énergétique ne permettant pas, à l'heure actuelle, de s'affranchir des énergies fossiles, le CSC (captage et le stockage du CO_2 émis) constitue une solution à fort potentiel qui fait l'objet de nombreux travaux de recherche et projets de démonstration. La France, malgré une production d'électricité fortement décarbonée, est aujourd'hui bien positionnée dans le domaine du CSC, à travers le secteur privé et les établissements publics.

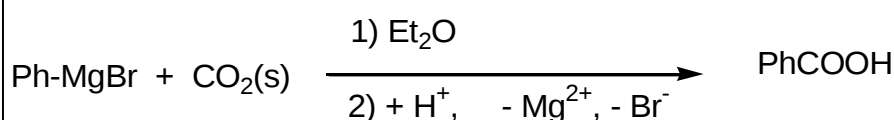
En complément du CSC, il est également envisageable de valoriser le CO_2 comme matière première. Dans ce contexte, le CO_2 n'apparaît plus comme une contrainte mais comme une opportunité économique. Il s'agit de rechercher des applications à une matière première largement disponible et de la transformer/convertir en un produit à plus forte valeur ajoutée (produits chimiques, carburants...).

D'après l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

Document 4 :

Le dioxyde de carbone sert également en synthèse organique en tant que réactif et peut donc être valorisé par transformation chimique.

- **Synthèse en laboratoire : synthèse de l'acide benzoïque**



- **Synthèse industrielle : synthèse de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$** (70 millions de tonnes par an)

L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2). La réaction de synthèse se fait sous forte pression (de 140 à 160 bar) et à des températures comprises entre 160 °C et 180 °C. Elle a lieu en deux temps :

- ① Synthèse du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$), produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression : $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4$
- ② Décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau : $\text{NH}_2\text{COONH}_4 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.



Dioxyde de carbone solide (carboglâce)

Document 5 :

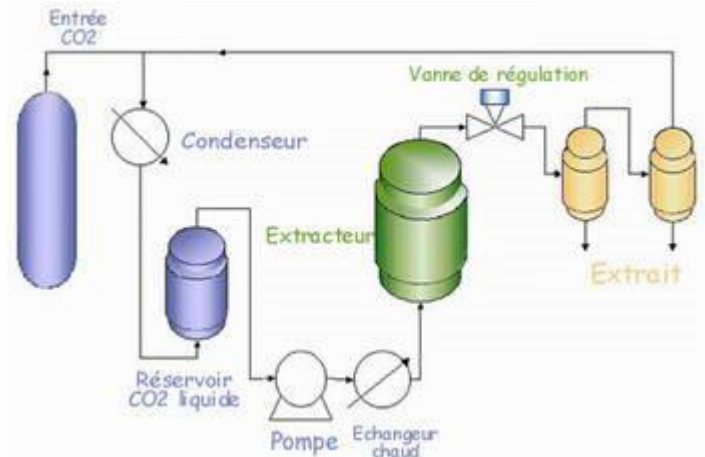
Le dioxyde de carbone peut directement être utilisé dans les procédés d'extraction supercritique.

L'extraction par le CO₂ supercritique permet d'obtenir des parfums, fragrances et ingrédients actifs à partir d'un solvant d'origine naturelle : le dioxyde de carbone CO₂.

Le procédé d'extraction au CO₂ supercritique permet d'obtenir des extraits sous leur forme la plus naturelle qui soit car seul le CO₂ est mis en contact sous haute pression avec le végétal, le tout à faible température, garantissant ainsi la préservation de toutes les substances actives.

Le procédé d'extraction se décompose selon les étapes suivantes :

- 1- La plante est introduite dans l'extracteur.
- 2- Le CO₂ est acheminé vers l'extracteur après avoir été comprimé sous plusieurs dizaines de bars et chauffé de 30 °C à 40 °C maximum. Il se trouve dans un état dit « supercritique » (état intermédiaire entre l'état liquide et l'état vapeur).
- 3- Le CO₂ à l'état supercritique présent dans l'extracteur se charge ainsi en composé extrait, puis il est détendu.
- 4- Le CO₂ retrouve alors une forme gazeuse qui lui permet de se séparer de l'extrait proprement dit ; cette opération a lieu dans un séparateur.
- 5- L'extrait est récupéré par décantation alors que le CO₂ est recyclé.



D'après www.aroma-zone.com

Document 6 :

Les microalgues sont des plantes microscopiques présentes dans les rivières, les lacs et les océans. Pour leur croissance, elles ont besoin de soleil, d'eau et de dioxyde de carbone. On injecte le CO₂ capté dans des bassins de microalgues, puis la biomasse ainsi produite sera transformée en biocarburant (application qui présente le plus grand enjeu), servira au traitement de l'eau ou à la production de molécules à haute valeur ajoutée pour l'alimentation et la santé.

Une autre voie consiste à injecter le CO₂ dans des photobioréacteurs, réacteurs fermés dans lesquels a lieu la croissance d'une souche de microalgue, sélectionnée et exposée à des conditions opératoires optimales (température, pH, intensité lumineuse...).



Document 7 :

La biocatalyse vise à reproduire des phénomènes naturels en utilisant des enzymes pour catalyser une réaction chimique et ainsi convertir le dioxyde de carbone en molécules (lipides et composés oxygénés) intéressantes pour l'industrie pharmaceutique, la production d'hydrogène et, ultérieurement, la production de biocarburants. La biocatalyse est au stade de la recherche.

ANNEXE DE L'EXERCICE I À RENDRE AVEC LA COPIE

