Corrigé complet — Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Du fromage et du beurre** Formule topologique · Acide faible et réaction avec l'eau · Diagramme de prédominance · Bilan de matière · Titrage conductimétrique · Pourcentage massique	4 pts	40 min	8 questions	p. 2
Ex 2	**Interférences de molécules** Interférences lumineuses · Réseau et interfrange · Mouvement dans un champ de pesanteur uniforme · Deuxième loi de Newton · Dualité onde-particule · Longueur d'onde de de Broglie	11 pts	1 h 50	12 questions	p. 6
Ex 3	**La méthanisation** Mécanisme réactionnel et flèches courbes · Temps de demi-réaction · Spectre RMN du proton · Groupes caractéristiques et formule topologique · Énantiomères et représentation de Cram · Énergie de combustion	5 pts	50 min	8 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Piégeage du dioxyde de carbone** Lecture graphique · Solubilité d'un gaz dans l'eau · Concentration et quantité de matière · pH et pKa d'un couple acide-base · Résolution de problème	5 pts	50 min	4 questions	p. 16

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Du fromage et du beurre

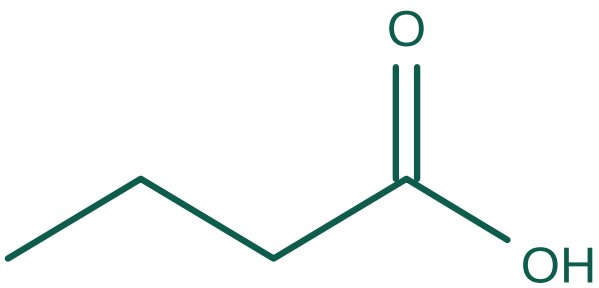
Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Représenter la formule topologique de l'acide butanoïque.

L'acide butanoïque est un acide carboxylique à chaîne de quatre atomes de carbone : $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$.

Formule topologique : voir la figure (ligne brisée de trois liaisons, groupe carboxyle en bout de chaîne).

PIÈGE
Dessiner quatre segments dans la chaîne : cela ferait cinq carbones, car le carbone du groupe carboxyle compte dans les quatre.



1.1 · Formule topologique de l'acide butanoïque

1.2 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide butanoïque et l'eau.

L'acide cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base. L'acide étant faible, la transformation n'est pas totale :

$$C_4H_8O_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_4H_7O_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Une flèche simple signifierait une réaction totale, donc un acide fort : la double flèche est attendue.

1.3 Le pH d'une solution d'acide butanoïque de concentration donnée vaut 3,2. Cette valeur est-elle en accord avec le caractère « acide faible » ?

Données utiles $c = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3{,}2$

Si l'acide était fort, sa réaction avec l'eau serait totale : $[H_3O^+] = c$, d'où

$$\text{pH} = -\log c = -\log(3{,}0 \times 10^{-2}) = 1{,}5$$

Le pH mesuré (3,2) est supérieur à 1,5 : il s'est formé moins d'ions H_3O^+ que si tout l'acide avait réagi.

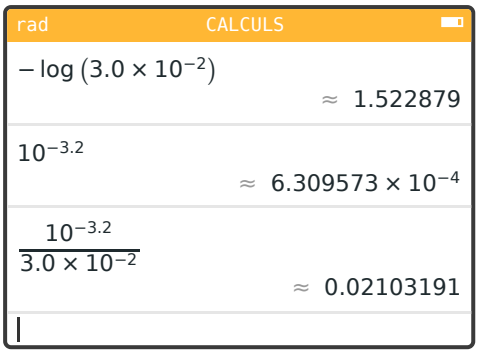
En effet $[H_3O^+] = 10^{-3{,}2} = 6{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit environ 2 % de c seulement.

$\text{pH} = 3{,}2 > -\log c = 1{,}5$: la réaction avec l'eau est limitée, la valeur est en accord avec un acide faible.

COMPRENDRE
Un pH se donne avec autant de décimales que la concentration a de chiffres significatifs, ou moins : ici une décimale, comme la valeur mesurée. Inversement, $10^{-3{,}2}$ n'a que deux chiffres significatifs au plus.

MÉTHODE
Pour tester « fort ou faible », comparer le pH mesuré à $-\log c$: égal pour un acide fort, plus grand pour un acide faible. On peut aussi comparer $[H_3O^+]$ à c.

À LA CALCULATRICE



1.4 Quelle espèce du couple acide / base de l'acide butanoïque prédomine dans la solution précédente ? Justifier.

Données utiles $\mathrm{pH} = 3{,}2$; $\mathrm{p}K_a = 4{,}8$

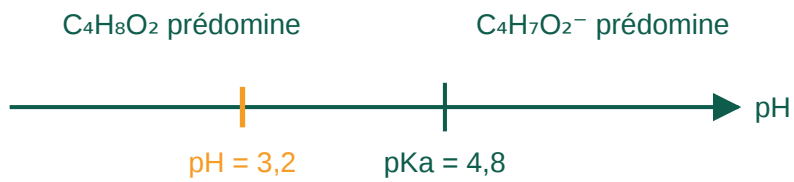
Diagramme de prédominance du couple $C_4H_8O_2$ / $C_4H_7O_2^-$: l'acide prédomine pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la base pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$.

Ici $\mathrm{pH} = 3{,}2 < \mathrm{p}K_a = 4{,}8$.

L'espèce prédominante est la forme acide, l'acide butanoïque $C_4H_8O_2$.

COMPRENDRE

Cela rejoint la question 1.3 : $\frac{[C_4H_7O_2^-]}{[C_4H_8O_2]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{-1{,}6}$, soit environ 0,03. La base est très minoritaire, l'acide est resté presque entièrement sous sa forme initiale.



1.4 · Diagramme de prédominance du couple, avec le pH de la solution

2.1 Justifier le gonflement des fromages lors de la fermentation butyrique.

D'après l'équation, la fermentation produit deux espèces à l'état gazeux : le dioxyde de carbone $CO_2\,(g)$ et le dihydrogène $H_2\,(g)$.

Ces gaz, formés au cœur de la pâte, y restent piégés et occupent un volume croissant : le fromage gonfle, voire éclate.

MÉTHODE

Pour une question qualitative sur une transformation, relire l'état physique de chaque espèce dans l'équation : (aq), (g), (s), (l). La réponse s'y trouve souvent.

2.2 Vérifier que la fermentation de 2,0 g d'acide lactique conduit à la formation d'environ 1 g d'acide butanoïque.

Données utiles $m_1 = 2{,}0$ g ; $M_1 = 90{,}0$ g · mol^{-1} ; $M_2 = 88{,}0$ g · mol^{-1}

L'acide lactique est le seul réactif et la réaction est totale : il est entièrement consommé.

D'après les nombres stœchiométriques, 2 mol d'acide lactique donnent 1 mol d'acide butanoïque :

$$n_2 = \frac{n_1}{2} \quad \text{avec} \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

$$m_2 = n_2 \times M_2 = \frac{m_1 \times M_2}{2\,M_1} = \frac{2{,}0 \times 88{,}0}{2 \times 90{,}0} = 0{,}98 \text{ g}$$

$m_2 = 0{,}98$ g ≈ 1 g : l'information du site est correcte.

PIÈGE

Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant l'acide lactique : on trouverait 2,0 g d'acide butanoïque, le double de la valeur annoncée.

COMPRENDRE

Le résultat a deux chiffres significatifs, comme la masse $m_1 = 2{,}0$ g, donnée la moins précise. Le reste de la masse (environ 1 g) part sous forme de gaz.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.0}{90.0} \approx 0.02222222$

$\frac{2.0 \times 88.0}{2 \times 90.0} \approx 0.9777778$

3.1 Déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde versée à l'équivalence.

Données utiles $C = 4{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; figure 1

La courbe $\sigma = f(V_b)$ est formée de deux portions de droite de pentes différentes. On trace la droite passant au mieux par les points de chaque portion ; l'abscisse de leur point d'intersection est le volume à l'équivalence :

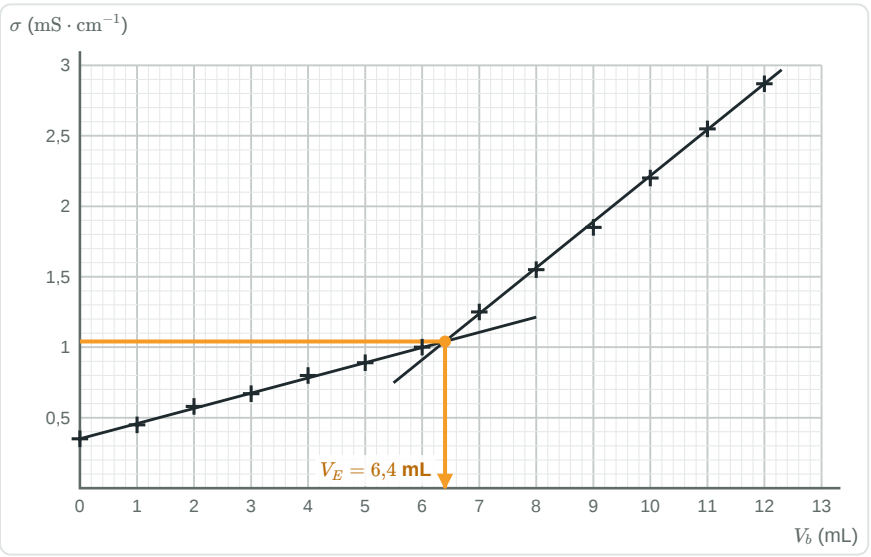
$V_E = 6{,}4\ \text{mL}$

$$n(\text{HO}^-)_E = C \times V_E = 4{,}0 \times 10^{-1} \times 6{,}4 \times 10^{-3} = 2{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\boxed{n(\text{HO}^-)_E = 2{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Lire l'équivalence sur le point de mesure le plus proche (6 ou 7 mL) au lieu de tracer les deux droites à la règle.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, chaque HO^- versé est consommé et il apparaît Na^+ et $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$: σ croît lentement. Après, HO^-, très conducteur, s'accumule : la pente est plus forte. Une lecture entre 6,3 et 6,5 mL est acceptable.



3.1 · Figure 1 du sujet : les deux droites tracées et la lecture du volume à l'équivalence

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$4.0 \times 10^{-1} \times 6.4 \times 10^{-3} \approx 0.00256$

3.2 Le beurre analysé est-il rance ?

Données utiles $n(\mathrm{HO^-})_E = 2{,}56 \times 10^{-3}$ mol (3.1) ; $M_2 = 88{,}0$ g · mol^{-1} ; $m_{\text{beurre}} = 8{,}0$ g ; beurre rance si le pourcentage massique atteint 4 %

À l'équivalence, l'acide butanoïque et les ions hydroxyde ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. D'après l'équation du titrage (1 mol pour 1 mol) :

$$n(\mathrm{C_4H_8O_2}) = n(\mathrm{HO^-})_E = 2{,}56 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Masse d'acide butanoïque dans l'échantillon :

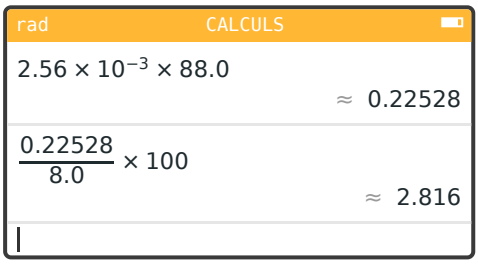
$$m = n \times M_2 = 2{,}56 \times 10^{-3} \times 88{,}0 = 0{,}23\ \text{g}$$

Pourcentage massique dans les 8,0 g de beurre :

$$p = \frac{m}{m_{\text{beurre}}} \times 100 = \frac{0{,}225}{8{,}0} \times 100 = 2{,}8\ \%$$

$p = 2{,}8\ \% < 4\ \%$: le beurre analysé n'est pas rance.

À LA CALCULATRICE



COMPRENDRE

On garde la valeur non arrondie $2{,}56 \times 10^{-3}$ mol dans les calculs intermédiaires. En repartant des valeurs arrondies on obtient 2,9 % : la conclusion est la même, loin du seuil de 4 %.

MÉTHODE

Question ouverte : annoncer le plan avant de calculer. 1) relation à l'équivalence ; 2) masse d'acide titrée ; 3) pourcentage massique ; 4) comparaison au seuil et conclusion rédigée.

Interférences de molécules

Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1 À quelle condition obtient-on, en un point de l'écran, des interférences constructives lorsque deux ondes lumineuses cohérentes interfèrent ?

Les interférences sont constructives en un point si les deux ondes y arrivent **en phase**.

Cela se produit lorsque la différence de marche δ entre les deux ondes est un multiple entier de la longueur d'onde :

$\delta = k\,\lambda$, avec k entier relatif.

COMPRENDRE

Si $\delta = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda$, les ondes arrivent en opposition de phase : les interférences sont destructives et le point est sombre.

1.2 Pour un angle α petit, exprimé en radians, montrer que $L = \dfrac{\lambda D}{a}$ (relation 1).

Données utiles $\sin\alpha = \dfrac{\lambda}{a}$; $\sin\alpha \approx \alpha$ et $\tan\alpha \approx \alpha$

Sur la figure 2, le triangle formé par le réseau, le centre de la frange centrale et le centre de la première frange voisine est rectangle au centre de la frange centrale :

$$\tan\alpha = \frac{L}{D}$$

L'angle α étant petit : $\tan\alpha \approx \alpha$, donc $\alpha \approx \dfrac{L}{D}$.

De même $\sin\alpha \approx \alpha$, et la relation admise donne $\alpha \approx \dfrac{\lambda}{a}$.

En égalant les deux expressions de α : $\dfrac{L}{D} = \dfrac{\lambda}{a}$, d'où

$L = \dfrac{\lambda D}{a}$: c'est bien la relation 1.

MÉTHODE

Pour relier une distance lue sur l'écran à un angle, repérer le triangle rectangle, écrire la tangente, puis appliquer l'approximation des petits angles, valable en radians seulement.

1.3 En lumière blanche, donner l'ordre dans lequel le bleu et le rouge apparaissent sur la première frange voisine, en partant du centre de la tache centrale. Argumenter sans calcul avec la relation 1.

D'après la relation 1, $L = \dfrac{\lambda D}{a}$: comme D et a sont fixés, L est proportionnelle à la longueur d'onde λ.

Or $\lambda_{\text{bleu}} < \lambda_{\text{rouge}}$, donc $L_{\text{bleu}} < L_{\text{rouge}}$.

En partant du centre, on observe d'abord le **bleu**, puis le **rouge**.

COMPRENDRE

Au centre, $L = 0$ quelle que soit la longueur d'onde : toutes les radiations s'y superposent, ce qui explique la frange centrale blanche.

2.1.1 Démontrer que les équations horaires du mouvement de la molécule dans le repère (Ox, Oz) sont $x(t) = v_0\,t$ et $z(t) = \frac{1}{2}\,g\,t^2$.

Données utiles axe Oz vertical orienté vers le bas ; à $t = 0$, molécule en O avec une vitesse $\vec{v}_0$ horizontale

Système {molécule} de masse m constante ; référentiel du laboratoire, galiléen ; seule force : le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$.

Deuxième loi de Newton : $m\,\vec{a} = m\,\vec{g}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$.

Comme Oz est orienté vers le bas : $a_x = 0$ et $a_z = g$.

Or $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$; on cherche les primitives : $v_x = C_1$ et $v_z = g\,t + C_2$.

À $t = 0$, $\vec{v}_0$ est horizontale : $v_x(0) = v_0$ et $v_z(0) = 0$, donc $C_1 = v_0$ et $C_2 = 0$.

$$v_x = v_0 \qquad v_z = g\,t$$

Or $\vec{v} = \dfrac{\mathrm{d}\overrightarrow{OM}}{\mathrm{d}t}$; on cherche de nouveau les primitives : $x = v_0\,t + C_3$ et $z = \frac{1}{2}\,g\,t^2 + C_4$.

À $t = 0$, la molécule est en O : $x(0) = 0$ et $z(0) = 0$, donc $C_3 = C_4 = 0$.

$\boxed{x(t) = v_0\,t \text{ et } z(t) = \frac{1}{2}\,g\,t^2}$

PIÈGE
Écrire $a_z = -g$ par habitude. Ici l'axe Oz pointe vers le bas, comme $\vec{g}$: la coordonnée est positive.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : système, référentiel, bilan des forces, deuxième loi de Newton, puis deux recherches de primitives, chacune suivie des conditions initiales pour fixer les constantes.

2.1.2 Exprimer la date t_1 à laquelle la molécule atteint le réseau en fonction de v_0 et D_1. En déduire l'expression de H_0 en fonction de g, D_1 et v_0, puis calculer sa valeur.

Données utiles $D_1 = 566\ \text{mm}$; $g = 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; $v_0 = 1{,}5 \times 10^2\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

La molécule atteint le réseau quand $x(t_1) = D_1$, soit $v_0\,t_1 = D_1$:

$$t_1 = \frac{D_1}{v_0}$$

À cette date, elle est descendue de $H_0 = z(t_1) = \frac{1}{2}\,g\,t_1^2$, d'où

$$H_0 = \frac{g\,D_1^2}{2\,v_0^2}$$

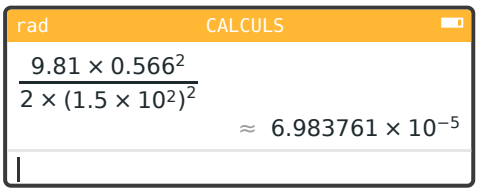
$$H_0 = \frac{9{,}81 \times (566 \times 10^{-3})^2}{2 \times (1{,}5 \times 10^2)^2}$$

$\boxed{H_0 = 7{,}0 \times 10^{-5}\ \text{m, soit } 70\ \mu\text{m.}}$

PIÈGE
Laisser D_1 en millimètres : il faut $D_1 = 0{,}566\ \text{m}$. Ne pas oublier non plus le carré, qui porte sur D_1 et sur v_0.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme v_0, la donnée la moins précise. La chute est infime : 70 µm sur un parcours de 57 cm, la trajectoire est presque rectiligne.

À LA CALCULATRICE



2.1.3 Indiquer, en le justifiant brièvement, comment évolue la distance H_0 lorsque la vitesse initiale v_0 de la molécule augmente.

$H_0 = \dfrac{g\,D_1^2}{2\,v_0^2}$ avec g et D_1 constants : H_0 est inversement proportionnelle à v_0^2.

Quand v_0 augmente, H_0 **diminue**.

COMPRENDRE
Une molécule plus rapide met moins de temps pour atteindre le réseau : elle a moins le temps de tomber.

2.2.1 Quel caractère de la matière est mis en évidence par cette figure d'interférences ?

Les interférences sont un phénomène propre aux ondes. En obtenir avec des molécules montre que la matière se comporte ici comme une onde.

La figure met en évidence le **caractère ondulatoire** de la matière.

COMPRENDRE
Chaque molécule frappe l'écran en un point, comme une particule ; la figure d'interférences n'apparaît qu'après un grand nombre d'impacts. C'est la dualité onde-particule.

2.2.2 Vérifier que la masse d'une molécule de phtalocyanine est $m = 8{,}55 \times 10^{-25}$ kg.

Données utiles $M = 514{,}5$ g · mol^{-1} ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

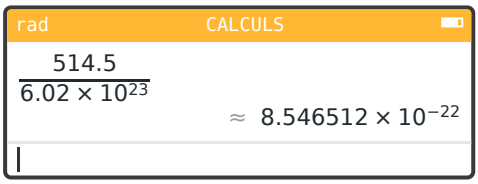
Une mole de phtalocyanine, de masse M, contient N_A molécules :

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{514{,}5}{6{,}02 \times 10^{23}} = 8{,}55 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

$m = 8{,}55 \times 10^{-25}$ kg : c'est bien la valeur annoncée.

PIÈGE
Le quotient $\dfrac{M}{N_A}$ donne une masse en grammes, puisque M est en g · mol^{-1}. Il reste à convertir en kilogrammes.

À LA CALCULATRICE



2.2.3 Calculer la longueur d'onde de de Broglie λ_{DB} associée à une molécule de phtalocyanine de vitesse $v_0 = 1{,}5 \times 10^2$ m · s^{-1}.

Données utiles $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ m^2 · kg · s^{-1} ; $m = 8{,}55 \times 10^{-25}$ kg (2.2.2)

Relation de de Broglie : $\lambda_{DB} = \dfrac{h}{p}$, avec la quantité de mouvement $p = m\,v_0$.

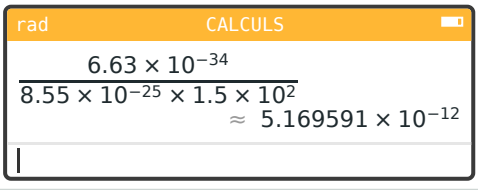
$$\lambda_{DB} = \frac{h}{m\,v_0} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}}{8{,}55 \times 10^{-25} \times 1{,}5 \times 10^2}$$

$\lambda_{DB} = 5{,}2 \times 10^{-12}$ m, soit 5,2 pm.

PIÈGE
La masse doit être en kilogrammes pour obtenir des mètres, l'unité de h le rappelle. Sur la calculatrice, mettre le dénominateur entre parenthèses.

COMPRENDRE
La relation de de Broglie et les ondes de matière figuraient au programme de Terminale S ; elles ne sont plus au programme actuel de spécialité.

À LA CALCULATRICE



2.2.4 Indiquer, en le justifiant brièvement, comment évolue la longueur d'onde de de Broglie d'une molécule de phtalocyanine lorsque sa vitesse initiale v_0 augmente.

$\lambda_{DB} = \dfrac{h}{m\,v_0}$ avec h et m constants : λ_{DB} est inversement proportionnelle à v_0.

Quand v_0 augmente, λ_{DB} **diminue**.

2.2.5 Comparer la valeur de L_0 obtenue à partir de la courbe expérimentale (figure 6) à celle calculée avec la relation 1 appliquée au dispositif expérimental.

Données utiles $a = 100\ \text{nm}$; $D_2 = 564\ \text{mm}$; $\lambda_{DB} = 5{,}17 \times 10^{-12}\ \text{m}$ (2.2.3, valeur non arrondie)

Lecture de la courbe. Les deux premières franges voisines sont symétriques par rapport à la frange centrale. La distance entre leurs maximums vaut $2L_0 \approx 54\ \mu\text{m}$, donc

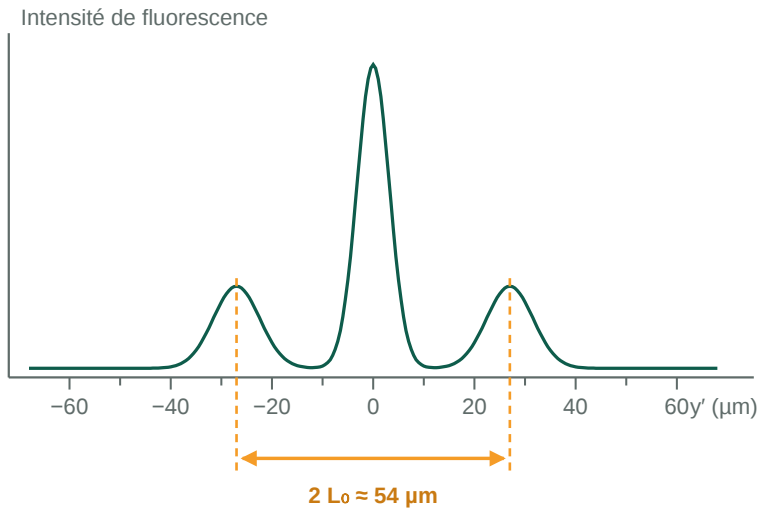
$$L_{0,\text{exp}} = \frac{54}{2} = 27\ \mu\text{m}$$

Calcul. Entre le réseau et l'écran, la distance est D_2 et l'onde associée aux molécules a pour longueur d'onde λ_{DB} :

$$L_{0,\text{calc}} = \frac{\lambda_{DB}\,D_2}{a} = \frac{5{,}17 \times 10^{-12} \times 564 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-9}} = 2{,}9 \times 10^{-5}\ \text{m} = 29\ \mu\text{m}$$

Comparaison. Écart relatif : $\dfrac{29-27}{29} \approx 7\ \%$, de l'ordre de l'incertitude de lecture sur la courbe.

$L_{0,\text{exp}} \approx 27\ \mu\text{m}$ et $L_{0,\text{calc}} = 29\ \mu\text{m}$: les deux valeurs sont en accord, la relation de de Broglie est validée.



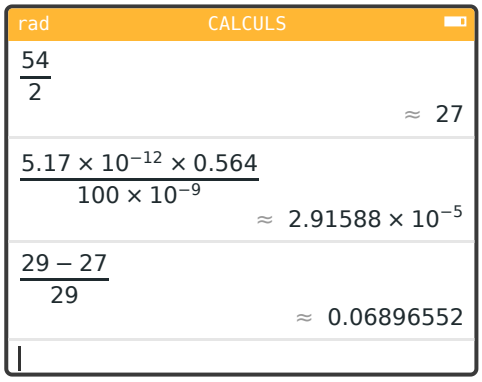
2.2.5 · Allure de la figure 6 : écart entre les deux premières franges voisines

PIÈGE
Prendre D_1 ou $D_1 + D_2$: la distance qui compte est celle du réseau à l'écran, D_2. Penser aussi à convertir $a = 100\ \text{nm} = 100 \times 10^{-9}\ \text{m}$.

COMPRENDRE
Une lecture entre 26 et 28 µm est acceptable. L'ordre de grandeur est remarquable : une longueur d'onde de quelques picomètres donne des franges espacées de dizaines de micromètres.

MÉTHODE
Mesurer l'écart entre les deux pics latéraux, puis diviser par deux : la lecture est deux fois plus précise que celle d'un seul écart au centre. Convertir à l'aide de l'échelle de l'axe.

À LA CALCULATRICE



2.2.6 Expliquer, à l'aide d'un raisonnement qualitatif, pourquoi les franges s'écartent vers le bas de la figure d'interférences.

Les molécules du faisceau n'ont pas toutes la même vitesse.

- Les molécules les plus lentes mettent plus de temps à parcourir le dispositif : elles tombent davantage (2.1.3) et frappent l'écran plus bas.
- Leur longueur d'onde de de Broglie est plus grande (2.2.4).
- D'après la relation 1, $L_0 = \dfrac{\lambda_{DB}\, D_2}{a}$ est proportionnelle à λ_{DB} : leurs franges voisines sont plus éloignées de la frange centrale.

Plus on descend sur l'écran, plus les molécules sont lentes, donc plus λ_{DB} et L_0 sont grandes : les franges s'écartent vers le bas.

COMPRENDRE
La pesanteur trie les molécules par vitesse, comme un prisme sépare les couleurs. Chaque ligne horizontale de la figure 5 correspond à une vitesse, donc à une longueur d'onde.

La méthanisation

Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Sur l'annexe, compléter les deux étapes du mécanisme d'hydrolyse de la cellulose avec les flèches courbes qui expliquent les formations ou les ruptures de liaisons.

Données utiles $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$; $\chi(\mathrm{C}) \approx \chi(\mathrm{H})$

Première étape : le carbone lié à l'oxygène du cycle et à l'oxygène du pont est appauvri en électrons, car $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$. Deux flèches manquent :

- (1) d'un doublet non liant de l'atome O^- de $\mathrm{E}-\mathrm{CO_2}^-$ vers ce carbone : la liaison $\mathrm{C}-\mathrm{O}$ de l'ester se forme ;
- (2) du doublet de la liaison entre ce carbone et l'oxygène du pont vers cet oxygène : la liaison se rompt.

Deuxième étape : trois flèches manquent :

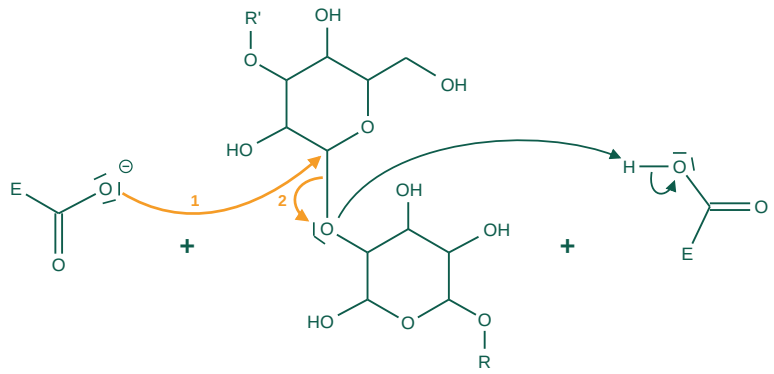
- (1) du doublet de la liaison entre le carbone du cycle et l'oxygène de l'ester vers cet oxygène, qui redevient O^- ;
- (2) d'un doublet non liant de l'atome O^- du second groupe $\mathrm{E}-\mathrm{CO_2}^-$ vers un atome H de l'eau ;
- (3) du doublet de cette liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ de l'eau vers l'atome d'oxygène de l'eau.

Deux flèches à ajouter à la première étape, trois à la deuxième (voir l'annexe complétée).

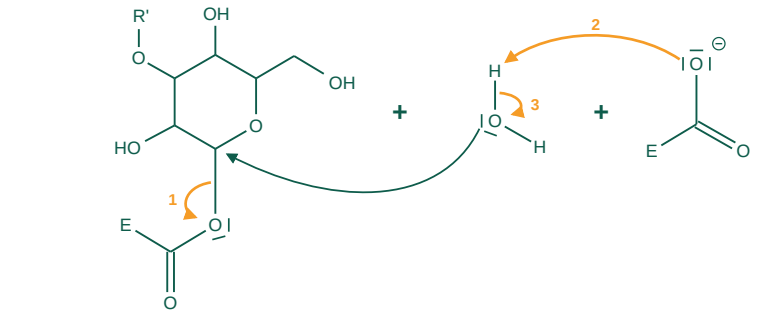
PIÈGE
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons, pas celui d'un atome : elle ne part jamais d'un H ni d'une charge, toujours d'un doublet (trait d'un doublet non liant ou trait d'une liaison).

MÉTHODE
Comparer réactifs et produits : pour chaque liaison formée, une flèche part d'un doublet du site donneur vers le site accepteur ; pour chaque liaison rompue, une flèche part de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

Première étape (réactifs)



Deuxième étape (réactifs)



1.1 · Annexe complétée (réactifs de chaque étape) : en vert, les flèches déjà tracées par le sujet ; en orange, les flèches à ajouter, numérotées comme dans la copie.

1.2 Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction d'hydrolyse de la cellulose.

Données utiles figure 1 : $c_m(0) = 4{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; la cellulose est totalement consommée en fin de réaction

À la date $t_{1/2}$, l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale.

La cellulose finit par disparaître entièrement : à $t_{1/2}$, la moitié de la cellulose initiale a été consommée, donc

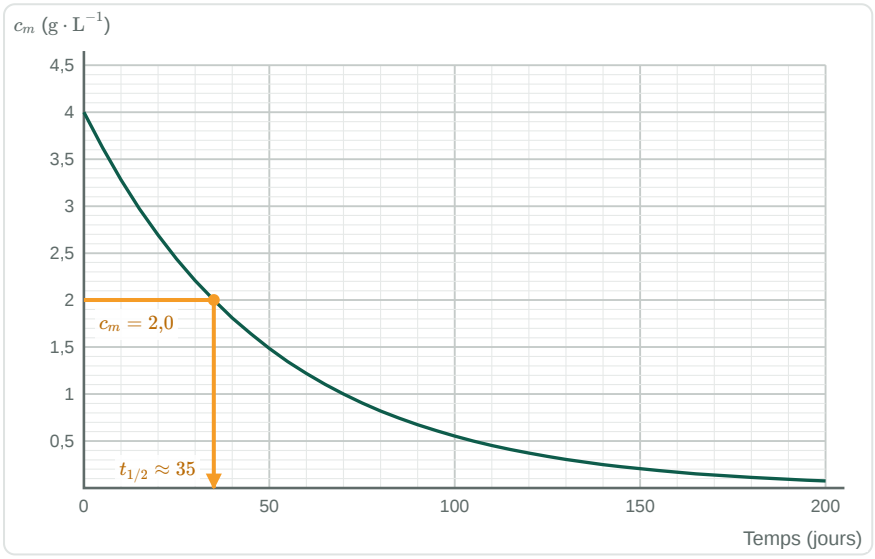
$$c_m(t_{1/2}) = \frac{c_m(0)}{2} = \frac{4{,}0}{2} = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Lecture de l'abscisse correspondante sur la figure 1 :

$t_{1/2} \approx 35$ jours

PIÈGE
Ne pas prendre la moitié de la durée totale de l'expérience (100 jours). On divise par deux la concentration initiale, puis on lit la date correspondante sur la courbe.

COMPRENDRE
Une graduation horizontale vaut 10 jours : la lecture donne 35 jours à quelques jours près, soit deux chiffres significatifs au mieux.



1.2 · Figure 1 du sujet : lecture de $t_{1/2}$ pour $c_m = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

1.3 En déduire le pourcentage massique de cellulose restant dans le digesteur au bout d'une durée égale à $3\,t_{1/2}$. Commenter.

Données utiles $t_{1/2} \approx 35$ jours (1.2) ; $c_m(0) = 4{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

La figure 1 montre que la concentration est divisée par deux à chaque durée $t_{1/2}$: $2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 35 jours, $1{,}0$ à 70 jours, $0{,}5$ à 105 jours.

À $3\,t_{1/2} = 3 \times 35 = 105$ jours, il reste donc la fraction $\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$ de la masse initiale (le volume du digesteur est constant), ce que confirme la lecture :

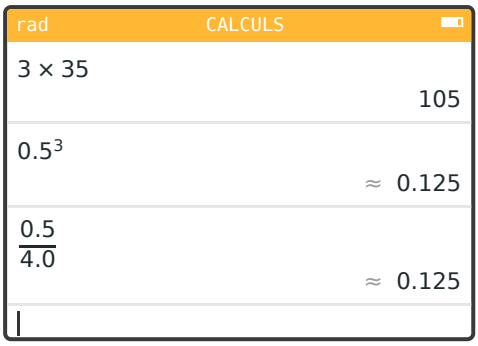
$$\frac{c_m(3\,t_{1/2})}{c_m(0)} = \frac{0{,}5}{4{,}0} = 0{,}125 = 12{,}5\ \%$$

Commentaire : après trois temps de demi-réaction, l'hydrolyse n'est pas terminée. La concentration du réactif, facteur cinétique, diminue : la transformation ralentit et il reste encore de la cellulose à 200 jours.

Il reste environ 12,5 % de la cellulose initiale à $3\,t_{1/2} = 105$ jours.

COMPRENDRE
Cette division par deux à chaque $t_{1/2}$ n'est pas générale : elle caractérise une réaction d'ordre 1, dont la courbe est une exponentielle décroissante. On la vérifie donc sur le graphique avant de l'utiliser.

À LA CALCULATRICE



1.4 Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

« Propan- » : chaîne de trois atomes de carbone ; « acide -oïque » : groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ en bout de chaîne.

$\mathrm{CH_3-CH_2-C(=O)-OH}$: le carbone du groupe carboxyle porte une double liaison $\mathrm{C=O}$ et une liaison simple $\mathrm{C-OH}$.

PIÈGE
Le carbone du groupe carboxyle compte dans la chaîne : l'acide propanoïque a trois atomes de carbone en tout, pas trois en plus du $-\mathrm{COOH}$.

1.5 Montrer que, parmi les trois acides carboxyliques formés lors des réactions 1 et 2, seul l'acide propanoïque est compatible avec le spectre RMN. Attribuer chaque signal du spectre à un groupe de protons équivalents de l'acide propanoïque.

Données utiles figure 2 : un singulet vers 11,7 ppm, un quadruplet vers 2,4 ppm, un triplet vers 1,2 ppm

Le spectre présente trois signaux : la molécule possède trois groupes de protons équivalents.

- Acide éthanoïque $\mathrm{CH_3-COOH}$: deux groupes de protons équivalents ($\mathrm{CH_3}$ et COOH), donc deux signaux. Il ne convient pas.
- Acide butanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-COOH}$: quatre groupes, donc quatre signaux. Il ne convient pas.
- Acide propanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$: trois groupes ($\mathrm{CH_3}$, $\mathrm{CH_2}$, COOH), donc trois signaux. Il convient.

Attribution, avec la règle des $(n+1)$-uplets (n protons portés par les carbones voisins) :

- les protons de $\mathrm{CH_3}$ ont $n = 2$ voisins (ceux de $\mathrm{CH_2}$) : triplet, vers 1,2 ppm ;
- les protons de $\mathrm{CH_2}$ ont $n = 3$ voisins (ceux de $\mathrm{CH_3}$) : quadruplet, vers 2,4 ppm ;
- le proton de COOH n'a aucun voisin ($n = 0$) : singulet, vers 11,7 ppm.

Seul l'acide propanoïque donne trois signaux : triplet ($\mathrm{CH_3}$), quadruplet ($\mathrm{CH_2}$), singulet (COOH).

PIÈGE
La multiplicité d'un signal renseigne sur les voisins, pas sur le groupe lui-même : le triplet correspond à $\mathrm{CH_3}$ (voisin de $\mathrm{CH_2}$), et non à $\mathrm{CH_2}$.

COMPRENDRE
Le proton lié à l'oxygène ne se couple pas avec les autres ; proche de deux atomes d'oxygène, il a le déplacement chimique le plus grand. La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité.

1.6 Écrire la formule topologique de la molécule d'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles associées.

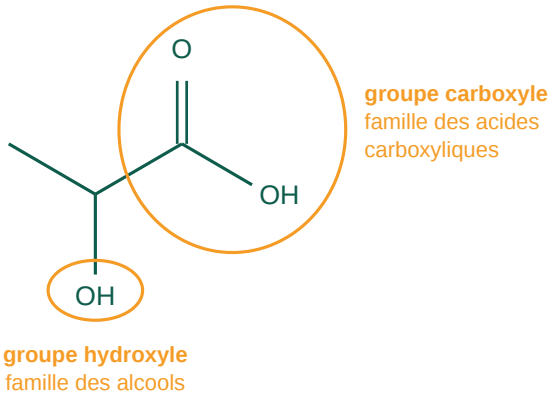
Données utiles acide lactique : $CH_3-CH(OH)-COOH$

La chaîne carbonée est une ligne brisée, sans écrire les C ni les H qu'ils portent (voir figure). Deux groupes caractéristiques :

- le groupe hydroxyle $-OH$, associé à la famille des alcools ;
- le groupe carboxyle $-COOH$, associé à la famille des acides carboxyliques.

Groupe hydroxyle (alcool) et groupe carboxyle (acide carboxylique), entourés sur la figure.

PIÈGE
Le $-OH$ du groupe carboxyle n'est pas un groupe hydroxyle : on entoure $-COOH$ en entier. Ne pas confondre le nom du groupe (carboxyle) et celui de la famille (acide carboxylique).



1.6 · Formule topologique de l'acide lactique ; en orange, les groupes caractéristiques entourés.

1.7 Utiliser la représentation de Cram pour représenter les énantiomères de la molécule d'acide lactique.

Le carbone central est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents : $-H$, $-OH$, $-CH_3$ et $-COOH$. C'est un atome de carbone asymétrique, noté C^* : la molécule est chirale et possède deux énantiomères.

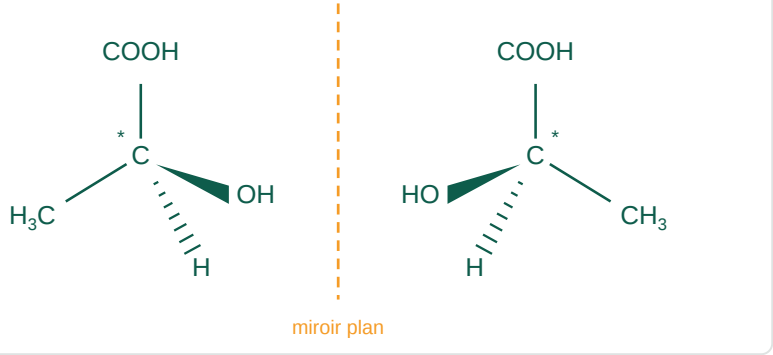
Cram : trait plein dans le plan de la feuille, triangle plein vers l'avant, hachures vers l'arrière.

On dessine une première molécule, puis son image dans un miroir plan.

Les deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables (voir figure).

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique, les énantiomères et la représentation de Cram relevaient du programme de Terminale S ; ils ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

MÉTHODE
Autre tracé accepté : garder le même dessin et échanger deux des quatre groupes portés par C^*, par exemple H et OH.



1.7 · Les deux énantiomères de l'acide lactique en représentation de Cram, images l'un de l'autre dans un miroir plan.

2 Estimer le nombre d'habitants dont la consommation énergétique annuelle serait couverte par cette usine de méthanisation.

Données utiles $V_{\text{biogaz}} = 750\,000\ \text{m}^3$ par an, dont 60 % de méthane en volume ; $V_m = 0{,}024\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{meth}} = 838\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1\ \text{kWh} = 3600\ \text{kJ}$; $E_{\text{hab}} = 1{,}0\ \text{MWh}$

Volume de méthane produit en un an :

$$V_{\text{CH}_4} = 0{,}60 \times V_{\text{biogaz}} = 0{,}60 \times 750\,000 = 4{,}5 \times 10^5\ \text{m}^3$$

Quantité de matière de méthane :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_m} = \frac{4{,}5 \times 10^5}{0{,}024} = 1{,}875 \times 10^7\ \text{mol}$$

Énergie libérée par la combustion de ce méthane :

$$E = n_{\text{CH}_4} \times E_{\text{meth}} = 1{,}875 \times 10^7 \times 838 = 1{,}57 \times 10^{10}\ \text{kJ}$$

Conversion : $E = \dfrac{1{,}57 \times 10^{10}}{3600} = 4{,}36 \times 10^6\ \text{kWh} = 4{,}36 \times 10^3\ \text{MWh}.$

Nombre d'habitants : $N = \dfrac{E}{E_{\text{hab}}} = \dfrac{4{,}36 \times 10^3}{1{,}0}$

$N \approx 4{,}4 \times 10^3$: l'usine couvre la consommation annuelle d'environ 4 400 habitants.

PIÈGE
Deux oublis fréquents : le facteur 0,60 (seul le méthane brûle) et la conversion des kJ en kWh puis en MWh ($1\ \text{MWh} = 1000\ \text{kWh}$) avant de diviser par E_{hab}.

COMPRENDRE
60 %, V_m et E_{hab} sont donnés avec deux chiffres significatifs : le résultat final en garde deux. Les valeurs intermédiaires sont conservées sans arrondi dans la calculatrice.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer la démarche (volume de méthane, quantité de matière, énergie, conversion, nombre d'habitants), puis poser un calcul par étape, chacun avec sa relation littérale et son unité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

0.60 × 750 000 ≈ 450000

450 000 / 0.024 ≈ 1.875 × 10^7

18 750 000 × 838 = 15 712 500 000

1.57125 × 10^10 / 3600 ≈ 4364583

4 364 583.333 / 1000 ≈ 4364.583

Spécialité : Piégeage du dioxyde de carbone

Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 À 45 °C et sous une pression en CO_2 de 47 bar, déterminer la quantité maximale de dioxyde de carbone que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau de mer.

Données utiles figure 1 ; eau de mer : 0,5 mol de chlorure de sodium par kilogramme d'eau

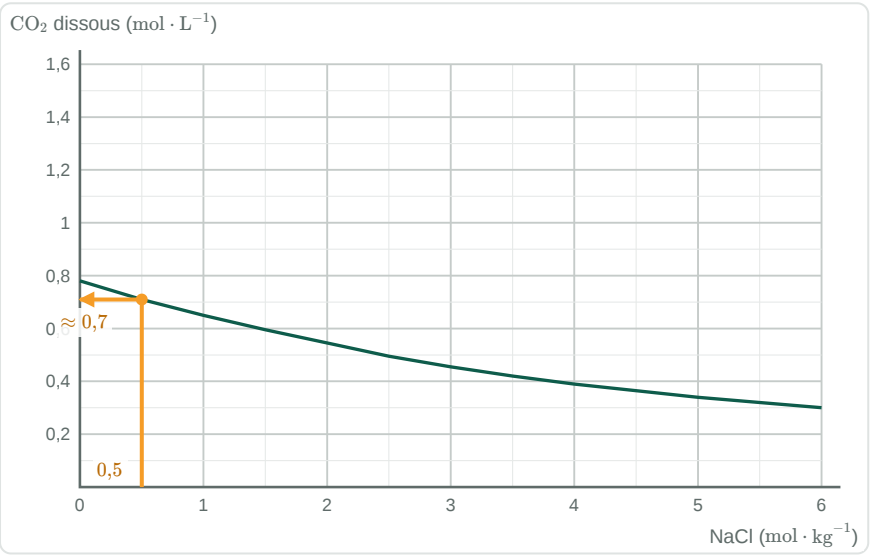
Sur la figure 1, on choisit la courbe « 45 °C – 47 bar » et on se place à l'abscisse $0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, qui correspond à l'eau de mer.

L'ordonnée du point de la courbe est proche de $0{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On peut dissoudre au maximum $n_{\text{max}} \approx 0{,}7$ mol de CO_2 dans un litre d'eau de mer.

PIÈGE
Lire la courbe à l'abscisse 0 (eau pure, environ 0,78) ou à l'abscisse 5. L'eau de mer du sujet correspond à 0,5 : une demi-graduation seulement après l'origine.

COMPRENDRE
Une graduation verticale vaut $0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: la lecture ne garantit qu'un chiffre significatif. Toute valeur comprise entre 0,70 et 0,72 est acceptable.



1.1 · Figure 1 du sujet : courbe « 45 °C – 47 bar » seule, avec la lecture pour l'eau de mer

1.2 Dans les mêmes conditions de température et de pression, en déduire le volume d'eau de mer nécessaire pour dissoudre 1 mole de dioxyde de carbone.

Données utiles concentration maximale $c_{\text{max}} \approx 0{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.1)

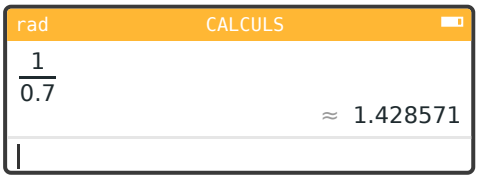
La concentration maximale en CO_2 dissous est $c_{\text{max}} = \dfrac{n}{V}$, donc $V = \dfrac{n}{c_{\text{max}}}$.

$$V = \frac{1}{0{,}7} = 1{,}4\ \text{L}$$

Il faut environ $V \approx 1{,}4$ L d'eau de mer pour dissoudre une mole de CO_2.

COMPRENDRE
La lecture de 1.1 n'a qu'un chiffre significatif sûr : le second chiffre de V est indicatif. Retenir l'ordre de grandeur : un litre et demi d'eau de mer par mole.

À LA CALCULATRICE



1.3 Indiquer dans quel sens modifier la température, la pression en CO_2 et la teneur en chlorure de sodium de l'eau pour minimiser le volume d'eau nécessaire à la dissolution. Justifier brièvement.

Données utiles figure 1 (quatre courbes)

Le volume d'eau est minimal quand la quantité de CO_2 dissoute par litre est maximale : on cherche les ordonnées les plus élevées sur la figure 1.

- **Température** : à pression égale (10 bar), la courbe à 25 °C est au-dessus de la courbe à 100 °C. Il faut **abaisser la température**.
- **Pression** : à température égale (25 °C), la courbe à 100 bar est très au-dessus de la courbe à 10 bar. Il faut **augmenter la pression en CO_2**.
- **Teneur en sel** : les quatre courbes sont décroissantes. Il faut **diminuer la teneur en chlorure de sodium**.

Eau froide, peu salée, sous forte pression en CO_2.

PIÈGE
S'appuyer sur la courbe « 45 °C – 47 bar » : température et pression y changent en même temps, elle ne permet de conclure sur aucun des deux paramètres.

MÉTHODE
Pour isoler l'effet d'un paramètre, comparer deux courbes qui ne diffèrent que par lui : même pression pour la température, même température pour la pression.

2 Déterminer le volume d'eau nécessaire pour minéraliser les 40 000 tonnes de dioxyde de carbone produites par la centrale en un an. Comparer avec l'estimation donnée dans le texte.

Données utiles $\text{pH} = 3{,}5$; $\text{p}K_a = 6{,}35$; $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C)$; $M(CO_2) = 44{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $m = 40\,000$ t ; piscine : $L = 50$ m, $\ell = 25$ m, $h = 3$ m

Démarche. On calcule la concentration C en $CO_2\,(aq)$ de l'eau injectée à partir de son pH, puis la quantité de matière n de CO_2 à piéger ; le volume d'eau est $V = \frac{n}{C}$. On le compare au volume de mille piscines olympiques.

Concentration de la solution injectée. $2\,\text{pH} = \text{p}K_a - \log C$, d'où $\log C = \text{p}K_a - 2\,\text{pH}$:

$$C = 10^{\text{p}K_a - 2\,\text{pH}} = 10^{6{,}35 - 2\times 3{,}5} = 10^{-0{,}65} = 0{,}22\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Quantité de matière à piéger. $m = 40\,000\ \text{t} = 4{,}0\times 10^{10}\ \text{g}$:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4{,}0\times 10^{10}}{44{,}0} = 9{,}1\times 10^{8}\ \text{mol}$$

Volume d'eau. On suppose que tout le CO_2 produit est dissous dans l'eau injectée, à la concentration C :

$$V = \frac{n}{C} = \frac{m}{M\times C} = \frac{4{,}0\times 10^{10}}{44{,}0\times 0{,}224} = 4{,}1\times 10^{9}\ \text{L} = 4{,}1\times 10^{6}\ \text{m}^3$$

Comparaison. Volume d'une piscine olympique : $V_p = L\times\ell\times h = 50\times 25\times 3 = 3{,}75\times 10^{3}\ \text{m}^3$.

$$N = \frac{V}{V_p} = \frac{4{,}1\times 10^{6}}{3{,}75\times 10^{3}} \approx 1{,}1\times 10^{3}$$

$V \approx 4\times 10^{6}\ \text{m}^3$, soit environ 1 100 piscines olympiques : l'estimation du texte (« un millier de piscines ») est confirmée.

PIÈGE
Unités : $1\ \text{t} = 10^{6}\ \text{g}$ et $1\ \text{m}^3 = 10^{3}\ \text{L}$. Oublier l'une des deux conversions fausse le nombre de piscines d'un facteur mille ou un million.

COMPRENDRE
Le pH est donné à « environ 3,5 » : le résultat n'a guère qu'un chiffre significatif, c'est un ordre de grandeur. Garder la valeur non arrondie de C en mémoire pour le calcul de V.

COMPRENDRE
Cet exercice est une « résolution de problème » de l'ancien enseignement de spécialité : la démarche rédigée compte autant que le résultat. Les notions utilisées (pH, $\text{p}K_a$, quantité de matière) restent au programme actuel.

À LA CALCULATRICE

