Corrigé complet — Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**Transmission de l'information** Propagation guidée et libre · Diffraction · Indice de réfraction · Atténuation en décibels · Débit binaire · Laser	10 pts	1 h 40	13 questions	p. 2
Ex 2	**Chimie et alimentation** Acide aminé et groupes caractéristiques · Stéréoisomérie et représentation de Cram · Mécanisme réactionnel et flèches courbes · Facteurs cinétiques · Suivi par spectrophotométrie · Couple acide-base et prédominance	5 pts	50 min	10 questions	p. 8
Ex 3	**Chimie et piscine** Diagramme de distribution acide-base · Titrage conductimétrique · Loi de Kohlrausch · Équivalence d'un titrage · Concentration en masse	5 pts	50 min	8 questions	p. 14
Ex 4	**Spécialité : Chimie et modélisme** Électrolyse · Anode et cathode · Charge électrique et quantité d'électrons · Masse volumique · Quantité de matière · Résolution de problème	5 pts	50 min	2 questions	p. 18

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.

Transmission de l'information

Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Indiquer, à l'aide d'un tableau, les trois procédés de transmission de l'information évoqués, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Les documents évoquent la fibre optique, le câble électrique (réseau cuivre ou coaxial) et les ondes hertziennes (satellites, relais terrestres, réseaux mobiles).

Trois procédés : fibre optique, câble électrique, ondes hertziennes (tableau ci-dessous).

Procédé	Avantages	Inconvénients
Fibre optique (lumière guidée dans le verre)	• débit très élevé (très haut débit) • faible atténuation : longues distances • signal stable, compatible avec les amplificateurs optiques	• réseau à construire : déploiement long et coûteux • trop onéreux pour l'habitat très isolé
Câble électrique (cuivre ou coaxial)	• réseau historique déjà en place • haut débit sans nouveaux travaux	• débit limité : très haut débit seulement près du central • forte atténuation du signal
Ondes hertziennes (satellite, relais terrestres)	• mise en œuvre rapide, sans investissement lourd • atteint les régions d'accès difficile • liaison temporaire entre deux points	• débit plus faible que la fibre (16 Mbit/s annoncés en métropole)

1.1 · Tableau des trois procédés de transmission

1.2 Quels modes de transmission correspondent à une propagation guidée ou libre ? Justifier à partir d'un des procédés du tableau.

Propagation guidée : le signal suit un support matériel qui le conduit de l'émetteur au récepteur. C'est le cas de la fibre optique et du câble électrique.

Propagation libre : le signal se propage dans toutes les directions accessibles, sans support. C'est le cas des ondes hertziennes.

Justification : dans la fibre optique, la lumière reste confinée dans le cœur en verre et ne peut suivre que le trajet imposé par la fibre.

Guidée : fibre optique et câble électrique. Libre : ondes hertziennes.

PIÈGE

Répondre sans justifier. La question demande d'appuyer le classement sur un procédé précis : dire ce qui guide le signal (cœur de la fibre, fil de cuivre) ou constater qu'aucun support ne relie le satellite à l'antenne.

1.3 Rappeler les principales propriétés d'un faisceau laser.

Un faisceau laser est :

- **directif** : le faisceau diverge très peu ;
- **monochromatique** : il contient une seule longueur d'onde ;
- **cohérent** : les ondes émises sont en phase ;
- **concentré** : la puissance est répartie sur une très petite surface (et sur une durée très brève pour un laser à impulsions).

Directivité, monochromaticité, cohérence, concentration spatiale (et temporelle) de l'énergie.

COMPRENDRE
Le laser et l'émission stimulée faisaient partie du programme de Terminale S. Ils ne figurent plus dans le programme actuel de la spécialité : cette question de cours ne serait plus posée telle quelle.

1.4.1 Les signaux transmis par satellite ont une fréquence de l'ordre de 20 GHz. Quelle est leur longueur d'onde ?

Données utiles $f = 20\ \text{GHz} = 20 \times 10^9\ \text{Hz}$; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Les ondes hertziennes sont des ondes électromagnétiques : dans l'air, elles se propagent pratiquement à la célérité c.

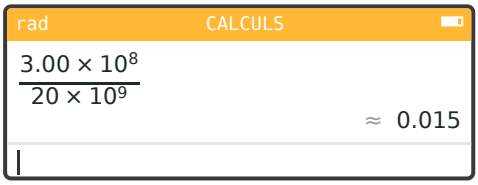
$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{20 \times 10^9} = 1{,}5 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

$\lambda = 1{,}5 \times 10^{-2}$ m, soit 1,5 cm.

PIÈGE
Oublier de convertir les gigahertz : $1\ \text{GHz} = 10^9\ \text{Hz}$. Avec 10^6, on trouve 15 m et la conclusion sur la diffraction change.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs : la fréquence « de l'ordre de 20 GHz » est la donnée la moins précise, elle fixe la précision du résultat.

À LA CALCULATRICE



1.4.2 Ces signaux sont-ils susceptibles d'être significativement diffractés par des immeubles ou des collines ?

Données utiles $\lambda = 1{,}5$ cm (1.4.1)

La diffraction est marquée lorsque la dimension a de l'obstacle est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ, ou plus petite.

Un immeuble ou une colline mesure de la dizaine à quelques centaines de mètres : $a \approx 10$ à 10^2 m, alors que $\lambda \approx 10^{-2}$ m.
L'obstacle est au moins mille fois plus grand que la longueur d'onde.

$\lambda \ll a$: ces signaux ne sont pas diffractés de façon significative par les immeubles et les collines.

MÉTHODE
Pour discuter une diffraction, comparer toujours deux longueurs dans la même unité : la longueur d'onde et la taille de l'obstacle ou de l'ouverture. La conclusion repose sur le rapport λ/a.

1.4.3 En déduire l'orientation que doivent avoir les antennes des relais terrestres par rapport aux satellites géostationnaires.

Sans diffraction, l'onde ne contourne pas les obstacles : elle se propage en ligne droite et un immeuble ou une colline crée une zone d'ombre.

L'antenne doit être pointée directement vers le satellite, en visée dégagée, sans obstacle sur le trajet.

COMPRENDRE
Un satellite géostationnaire est immobile par rapport au sol : l'antenne se règle une fois pour toutes, sans système de poursuite.

2.1 Retrouver la valeur de la vitesse de propagation de la lumière dans une fibre optique donnée dans l'article.

Données utiles $n_{\text{verre}} = 1{,}5$; $c = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

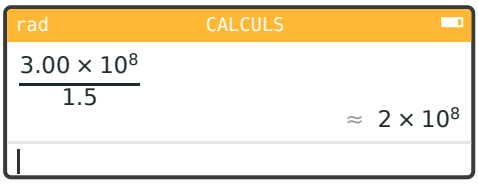
$$n_{\text{verre}} = \frac{c}{v_{\text{verre}}} \text{ donc}$$

$$v_{\text{verre}} = \frac{c}{n_{\text{verre}}} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{1{,}5} = 2{,}0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$v_{\text{verre}} = 2{,}0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2{,}0 \times 10^5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$: on retrouve les 200 000 km par seconde de l'article.

PIÈGE
S'arrêter au résultat en mètres par seconde. « Retrouver » impose de convertir en kilomètres par seconde et de comparer explicitement avec la valeur du texte.

À LA CALCULATRICE



2.2 Vérifier que l'atténuation linéique d'un signal transmis par fibre optique est de $0{,}18 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$. Comparer à celle d'un câble électrique ($10 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$) et conclure sur un intérêt de la fibre.

Données utiles pertes de 4 % par kilomètre ; $A = 10 \log \frac{P_{\text{entrée}}}{P_{\text{sortie}}}$; $\alpha = \frac{A}{L}$

Sur $L = 1$ km de fibre, 4 % de la puissance est perdue : il en reste 96 %, soit $P_{\text{sortie}} = 0{,}96\, P_{\text{entrée}}$.

$$\alpha = \frac{A}{L} = \frac{10}{L} \log \frac{P_{\text{entrée}}}{0{,}96\, P_{\text{entrée}}} = \frac{10}{1} \log \frac{1}{0{,}96} = 0{,}18 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$$

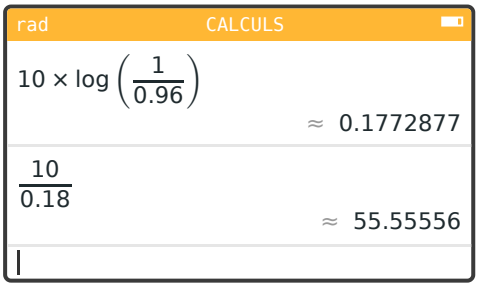
Comparaison : $\frac{10}{0{,}18} \approx 56$. L'atténuation linéique de la fibre est environ 56 fois plus faible que celle du câble électrique.

$\alpha = 0{,}18 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ (valeur attendue : $0{,}18$). Le signal s'affaiblit beaucoup moins dans la fibre : elle convient aux longues distances.

PIÈGE
Écrire $P_{\text{sortie}} = 0{,}04\, P_{\text{entrée}}$. Les 4 % sont la part perdue : c'est la part restante, 96 %, qui figure au dénominateur.

COMPRENDRE
Avec $10 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$, la puissance est divisée par 10 à chaque kilomètre de câble : 90 % de pertes, contre 4 % dans la fibre.

À LA CALCULATRICE



2.3 Pour une liaison New-York – Brest d'environ 7500 km, quelle atténuation constaterait-on sans amplificateur ? En déduire la perte en puissance et comparer avec la valeur du document.

Données utiles $\alpha = 0{,}18\ \text{dB}\cdot\text{km}^{-1}$ (2.2) ; $L = 7500$ km ; document : il ne resterait que 10^{-130} de l'énergie injectée

Atténuation : $A = \alpha \times L = 0{,}18 \times 7500 = 1{,}35 \times 10^3$ dB, soit environ $1{,}4 \times 10^3$ dB.

Perte en puissance : $A = 10 \log \dfrac{P_{\text{entrée}}}{P_{\text{sortie}}}$ donc $\dfrac{P_{\text{entrée}}}{P_{\text{sortie}}} = 10^{A/10}$ et

$$\frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} = 10^{-A/10} = 10^{-1350/10} = 10^{-135}$$

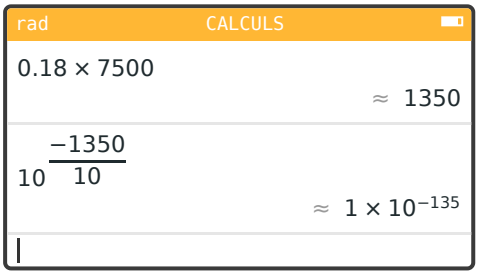
Comparaison : le document annonce 10^{-130}. Le calcul donne une fraction 10^5 fois plus petite, mais les deux exposants sont très proches (écart inférieur à 4 %). Dans les deux cas, il ne reste pratiquement rien du signal : la conclusion du document est confirmée.

$A \approx 1{,}4 \times 10^3$ dB ; $\dfrac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} = 10^{-135}$, du même ordre que les 10^{-130} du document.

COMPRENDRE
L'exposant est très sensible aux arrondis. Avec α non arrondi ($0{,}1773$), $A = 1330$ dB et il reste 10^{-133}. Les 10^{-130} du document correspondent à $A = 1300$ dB.

MÉTHODE
Pour inverser un logarithme décimal : isoler $\log x = y$, puis écrire $x = 10^y$. Ici $y = A/10$; le signe « moins » apparaît en prenant l'inverse du rapport.

À LA CALCULATRICE



3.1 À l'aide des notions de durée de propagation et de durée de transmission, interpréter la phrase : « L'intérêt de la fibre optique réside non pas dans sa "vitesse", mais dans la possibilité d'y propager des données à un débit largement supérieur ».

Durée de propagation : $\Delta t_{\text{prop}} = \dfrac{d}{v}$. La lumière dans la fibre et le signal dans un câble électrique ont à peu près la même vitesse (200 000 km par seconde) : pour une même distance, cette durée est la même. La fibre n'apporte rien sur ce point.

Durée de transmission : $\Delta t = \dfrac{n}{D}$. Le débit D de la fibre est beaucoup plus grand : pour un même message de taille n, cette durée est beaucoup plus courte.

La fibre ne réduit pas la durée de propagation ; elle réduit la durée de transmission grâce à son débit élevé.

COMPRENDRE
Image utile : deux personnes lisent le même texte à la même distance de l'auditeur. Le son met le même temps à arriver ; celle qui parle le plus vite termine la première.

COMPRENDRE
Le débit binaire était au programme de Terminale S ; il ne figure plus dans le programme actuel de la spécialité. La relation $\Delta t = n/D$ est ici fournie par le sujet.

3.2 Quelle est la durée de transmission d'une page du blog lorsque 15 élèves d'un établissement offrant un débit de $3\ \text{Mbit} \cdot \text{s}^{-1}$ s'y connectent individuellement et simultanément ? Quel est l'intérêt du très haut débit pour les établissements scolaires ?

Données utiles page de 1000 ko ; 1 ko = 1024 octets ; 1 octet = 8 bits ; $D = 3\ \text{Mbit} \cdot \text{s}^{-1} = 3 \times 10^6\ \text{bit} \cdot \text{s}^{-1}$

Les 15 élèves se partagent le débit : il faut transmettre 15 fois la page.

$n = 15 \times 1000 \times 1024 \times 8 = 1{,}23 \times 10^8$ bit

$$\Delta t = \frac{n}{D} = \frac{1{,}23 \times 10^8}{3 \times 10^6} = 41\ \text{s}$$

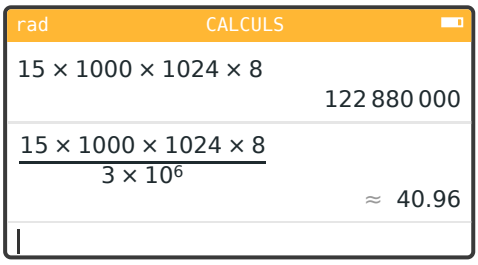
Avec le très haut débit ($D \geqslant 30\ \text{Mbit} \cdot \text{s}^{-1}$), le débit est au moins dix fois plus grand : la durée tombe à 4 s environ.

$\Delta t \approx 41$ s, soit environ 40 s : durée bien trop longue pour une seule page. Le très haut débit permet à toute une classe de travailler en ligne en même temps.

PIÈGE
Calculer pour un seul élève (2,7 s), ou oublier de convertir les octets en bits : le débit est en bits par seconde, la taille de la page en kilooctets.

COMPRENDRE
Le sujet impose 1 ko = 1024 octets. Avec la définition officielle (1 ko = 1000 octets), on trouve 40 s : l'écart est négligeable devant la précision du débit.

À LA CALCULATRICE



3.3 Estimer la durée de propagation qu'observerait un élève résidant en France pour consulter la page du blog hébergé aux États-Unis.

Données utiles liaison New-York – Brest : $d \approx 7500$ km (2.3) ; $v_{\text{verre}} = 2{,}0 \times 10^5\ \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ (2.1)

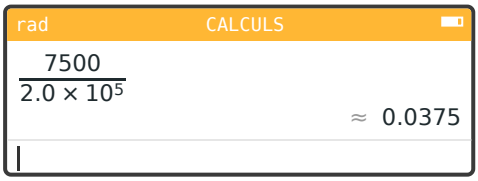
Le signal traverse l'Atlantique dans une fibre optique. On prend comme distance la longueur de la liaison New-York – Brest.

$$\Delta t_{\text{prop}} = \frac{d}{v_{\text{verre}}} = \frac{7500}{2{,}0 \times 10^5} = 3{,}8 \times 10^{-2}\ \text{s}$$

$\Delta t_{\text{prop}} \approx 4 \times 10^{-2}$ s : quelques centièmes de seconde.

COMPRENDRE
C'est une estimation : le serveur et l'élève ne sont pas exactement à New-York et à Brest. Avec 10 000 km, on obtient 0,05 s : l'ordre de grandeur ne change pas, un seul chiffre significatif suffit.

À LA CALCULATRICE



3.4 Doubler le débit d'un établissement français permet-il de diviser par deux la latence observée pour consulter une page du blog ? Justifier quantitativement pour un établissement ayant un débit de $100\ \text{Mbit}\cdot\text{s}^{-1}$.

Données utiles page de 1000 ko ; $\Delta t_{\text{prop}} \approx 0{,}04$ s (3.3) ; latence = durée de transmission + durée de propagation

Taille d'une page : $n = 1000 \times 1024 \times 8 = 8{,}19 \times 10^6$ bit.

Avec $D = 100\ \text{Mbit}\cdot\text{s}^{-1}$: $\Delta t = \dfrac{n}{D} = \dfrac{8{,}19 \times 10^6}{100 \times 10^6} = 0{,}082$ s, d'où une latence de $0{,}082 + 0{,}04 = 0{,}12$ s.

Avec $D' = 200\ \text{Mbit}\cdot\text{s}^{-1}$: $\Delta t' = \dfrac{\Delta t}{2} = 0{,}041$ s, d'où une latence de $0{,}041 + 0{,}04 = 0{,}08$ s.

Doubler le débit divise par deux la durée de transmission, mais la durée de propagation ne dépend pas du débit : elle reste la même.

Non : la latence passe de $0{,}12$ s à $0{,}08$ s. Elle est divisée par $1{,}5$ environ, pas par 2.

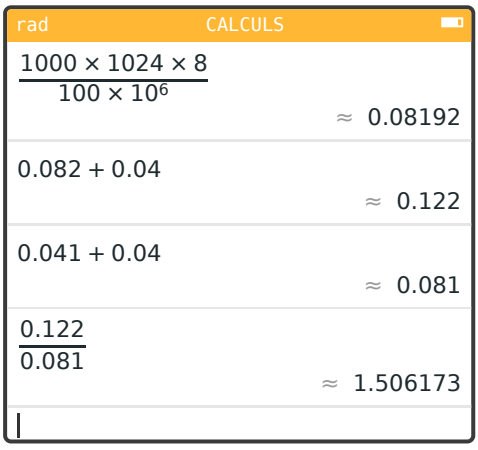
PIÈGE

Diviser toute la latence par deux. Seul le terme n/D dépend du débit ; la durée de propagation est fixée par la distance et la vitesse dans la fibre.

COMPRENDRE

À très haut débit, la durée de transmission devient comparable à la durée de propagation : augmenter encore le débit rapporte de moins en moins. À $3\ \text{Mbit}\cdot\text{s}^{-1}$, au contraire, la propagation est négligeable.

À LA CALCULATRICE



Chimie et alimentation

Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Justifier que l'alanine soit un acide aminé.

La molécule d'alanine porte deux groupes caractéristiques :

- un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (fonction acide carboxylique) ;
- un groupe amino $-\mathrm{NH_2}$ (fonction amine).

L'alanine possède à la fois un groupe carboxyle et un groupe amino : c'est un acide aminé.

PIÈGE
Citer les groupes sans les nommer, ou confondre amine et amide : ici l'azote n'est pas lié au carbone du groupe $\mathrm{C{=}O}$, il s'agit bien d'une amine.

1.2 Justifier que l'alanine possède des stéréoisomères, donner une représentation de Cram de chacun et préciser la relation (énantiomérie ou diastéréoisomérie) qui les lie.

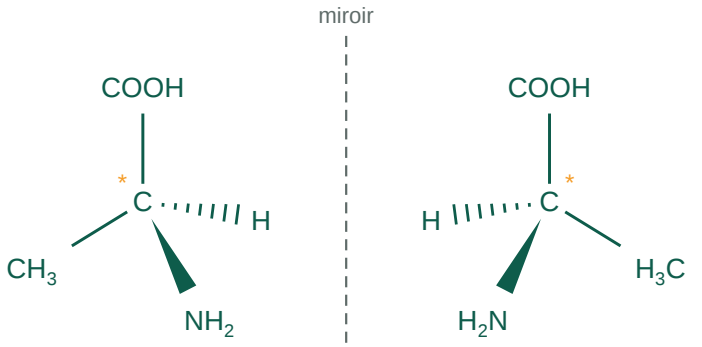
L'atome de carbone central est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : $-\mathrm{H}$, $-\mathrm{CH_3}$, $-\mathrm{NH_2}$ et $-\mathrm{COOH}$. C'est un atome de carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous deux configurations, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables (voir les représentations de Cram).

L'alanine a un seul carbone asymétrique : elle possède deux stéréoisomères, qui sont des **énantiomères**.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale : cette question relève de l'ancien programme.

MÉTHODE
Pour dessiner l'énantiomère : garder deux liaisons dans le plan, puis soit tracer l'image dans un miroir, soit échanger deux des quatre substituants. Trait plein en coin : vers l'avant ; hachures : vers l'arrière.



1.2 · Les deux stéréoisomères de l'alanine en représentation de Cram (C* : carbone asymétrique)

2.1 Identifier, en justifiant, les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons dans les molécules de glucose et d'alanine représentées dans le mécanisme.

Données utiles électronégativités : H : 2,2 ; C : 2,6 ; N : 3,0 ; O : 3,4

Glucose (R_1-CHO). L'oxygène est plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}6$) : la liaison $C=O$ est polarisée, le carbone porte une charge partielle δ^+. Cet atome de carbone, appauvri en électrons, est un site **accepteur** de doublet. L'atome d'oxygène, qui porte deux doublets non liants et une charge partielle δ^-, est un site donneur.

Alanine (R_2-NH_2). L'atome d'azote porte un doublet non liant et, plus électronégatif que l'hydrogène ($3{,}0 > 2{,}2$), une charge partielle δ^- : c'est un site **donneur** de doublet. Les atomes d'hydrogène liés à l'azote, porteurs d'une charge δ^+, sont des sites accepteurs.

Sites mis en jeu dans l'étape 1 : l'azote de l'alanine (donneur) et le carbone du groupe carbonyle du glucose (accepteur).

MÉTHODE
Site donneur : atome portant un doublet non liant ou une charge négative (entière ou partielle), ou liaison multiple. Site accepteur : atome portant une charge positive, entière ou partielle, repérée en comparant les électronégativités.

2.2 Recopier et compléter les étapes 1 et 3 avec une ou plusieurs flèches courbes.

Étape 1. Une liaison $N-C$ se forme : une flèche part du doublet non liant de l'azote et pointe vers le carbone accepteur. Le carbone ne peut pas porter cinq liaisons : une seconde flèche part de la double liaison $C=O$ et pointe vers l'oxygène, qui gagne un doublet non liant et une charge négative.

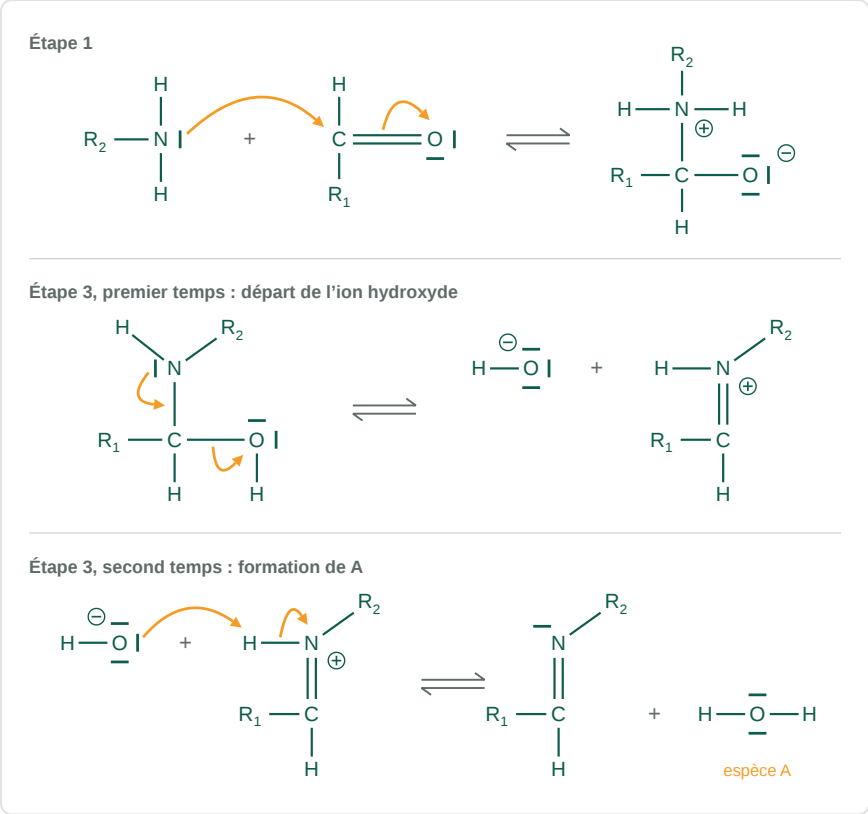
Étape 3. La liaison $C=N$ se forme et la liaison $C-O$ se rompt. On peut la décrire en deux temps :

- le doublet non liant de l'azote vient former la double liaison $C=N$, tandis que le doublet de la liaison $C-O$ bascule sur l'oxygène : un ion hydroxyde HO^- est libéré ;
- un doublet non liant de l'ion hydroxyde capte l'atome d'hydrogène lié à l'azote, et le doublet de la liaison $N-H$ revient sur l'azote.

Chaque flèche courbe part d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome accepteur ou vers la liaison formée : voir le schéma.

PIÈGE
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons, jamais celui d'un atome : elle part toujours d'un doublet (site donneur) et arrive sur le site accepteur. La tracer dans l'autre sens fait perdre les points.

COMPRENDRE
Vérification utile : après chaque étape, compter les doublets autour de chaque atome (quatre pour C, N et O) et contrôler que la charge totale est conservée.



2.2 · Étapes 1 et 3 complétées : les flèches courbes sont en orange

2.3 Donner la formule de l'espèce chimique A intervenant dans l'étape 3.

Au cours de l'étape 3, le réactif $R_1-CH(OH)-NH-R_2$ donne $R_1-CH=N-R_2$ et l'espèce A. Par conservation des éléments et de la charge, A contient le groupe OH perdu par le carbone et l'atome H perdu par l'azote, et elle est neutre.

L'espèce A est l'eau : H_2O.

1 (Partie II) Avant chaque analyse, les tubes à essais sont plongés dans un bain eau-glace. Quel est le rôle de cette opération ?

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement le mélange, on ralentit très fortement la transformation, qui est pratiquement stoppée. C'est une trempe.

Le bain eau-glace fige le système dans l'état qu'il avait à la sortie du bain-marie : l'absorbance mesurée correspond bien à la durée de chauffage choisie.

2 (Partie II) Justifier qualitativement que des mesures d'absorbance permettent de suivre l'évolution de la « réaction » de Maillard.

La « réaction » forme des mélanoïdines, de couleur jaune-orangé : elles absorbent donc dans le violet-bleu, domaine de la couleur complémentaire, auquel appartient la longueur d'onde de réglage (420 nm). Le glucose et l'alanine, incolores, n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

Plus la transformation est avancée, plus le mélange contient de mélanoïdines, plus il est coloré et plus son absorbance est grande.

L'absorbance à 420 nm augmente avec la quantité de mélanoïdines formées : elle renseigne sur l'avancement de la « réaction ».

COMPRENDRE
La question est qualitative. Les mélanoïdines étant décrites comme insolubles, on ne peut pas affirmer que A est proportionnelle à leur concentration (loi de Beer-Lambert) : on retient seulement que A croît avec l'avancement.

3 (Partie II) À l'aide des résultats expérimentaux, déterminer en justifiant les facteurs qui influent sur la « réaction » de Maillard et décrire leurs actions.

Expérience 1 : la température. Pour une même durée de chauffage (80 min), l'absorbance est quasi nulle jusqu'à 40 °C, vaut environ 0,4 à 80 °C et 1,7 à 120 °C. Plus la température est élevée, plus la transformation est rapide.

Expérience 2 : le pH. À 80 °C, après 80 min, $A \approx 0{,}55$ à pH = 7,8 contre $A \approx 0{,}06$ à pH = 4,8. La transformation est bien plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide.

Expérience 3 : la teneur en eau. Les quantités de réactifs sont fixées ; seul le volume d'eau change. L'absorbance passe par un maximum net ($A \approx 1{,}5$) pour $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL. Sans eau, la transformation ne se fait pratiquement pas ($A \approx 0$) ; avec beaucoup d'eau, les réactifs sont dilués et elle est lente ($A \approx 0{,}1$ pour 1,00 mL).

Trois facteurs : la température (qui accélère la réaction), le pH (réaction plus rapide en milieu basique) et la teneur en eau (il en faut un peu, avec un optimum, mais pas trop).

COMPRENDRE
Au-delà de l'optimum, on retrouve le facteur cinétique « concentration des réactifs » : plus de solvant, donc des réactifs plus dilués et moins de chocs efficaces par unité de temps.

MÉTHODE
Pour attribuer un effet à un facteur, comparer des mesures où ce facteur est le seul à varier, puis citer des valeurs lues sur le graphique : une affirmation sans valeur n'est pas une justification.

4 (Partie II) Déterminer les masses des réactifs et d'eau à prélever pour réaliser le mélange équimolaire et avoir une réaction optimale à 80 °C. Déterminer le pourcentage massique d'eau.

Données utiles $n = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol de chaque réactif ; $M_{\text{glucose}} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{alanine}} = 89\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; optimum de l'expérience 3 : $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL

Masses des réactifs, avec $m = n \times M$:

$m_{\text{glucose}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 180 = 0{,}36$ g $\qquad$ $m_{\text{alanine}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 89 = 0{,}18$ g

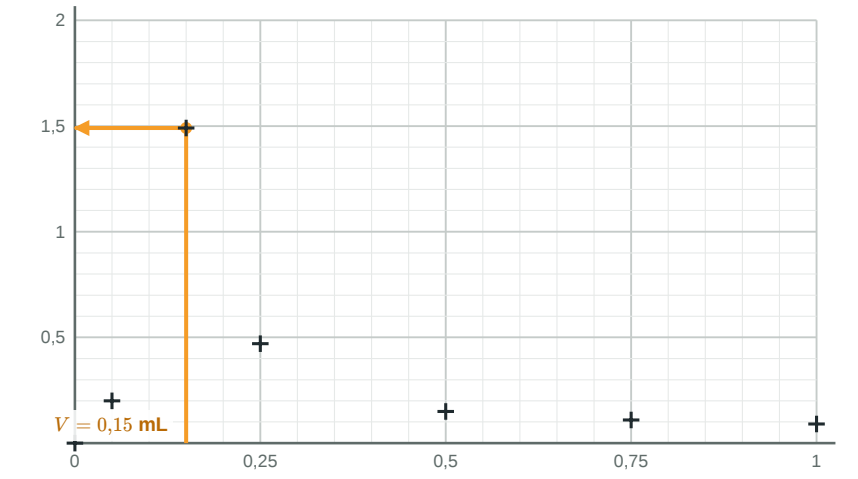
D'après l'expérience 3, la réaction est optimale à 80 °C pour $V_{\text{eau}} = 0{,}15$ mL, soit :

$m_{\text{eau}} = \rho \times V_{\text{eau}} = 1{,}0 \times 0{,}15 = 0{,}15$ g

Pourcentage massique d'eau dans le mélange :

$$w = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{glucose}} + m_{\text{alanine}} + m_{\text{eau}}} = \frac{0{,}15}{0{,}36 + 0{,}18 + 0{,}15} = 0{,}22$$

$m_{\text{glucose}} = 0{,}36$ g ; $m_{\text{alanine}} = 0{,}18$ g ; $m_{\text{eau}} = 0{,}15$ g ; le mélange contient environ 22 % d'eau en masse.



4 · Expérience 3 : l'absorbance est maximale pour 0,15 mL d'eau

PIÈGE

Diviser la masse d'eau par la seule masse des réactifs (on trouverait 28 %) : un pourcentage massique se rapporte à la masse totale du mélange, eau comprise.

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme n, ρ et le volume lu. « Équimolaire » signifie mêmes quantités de matière, pas mêmes masses : il faut deux fois plus de glucose en masse.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.0 \times 10^{-3} \times 180$ ≈ 0.36

$2.0 \times 10^{-3} \times 89$ ≈ 0.178

$\frac{0.15}{0.36 + 0.18 + 0.15}$ ≈ 0.2173913

5 (Partie II) À l'aide du mécanisme, expliquer pourquoi la « réaction » de Maillard est favorisée par un pH supérieur à 11. Puis (Partie III, conclusion) expliquer pourquoi un aliment doré à la poêle n'a ni le même aspect ni le même goût que le même aliment cuit à la vapeur.

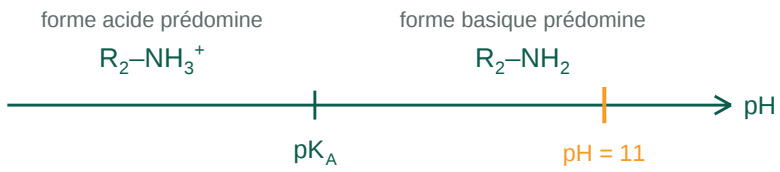
Question 5. Dans l'étape 1, l'alanine intervient par le doublet non liant de son atome d'azote, site donneur. Or le groupe amino est une base : il appartient au couple $R_2-NH_3^+$ / R_2-NH_2. Pour $pH < pK_A$, la forme acide $R_2-NH_3^+$ prédomine : son azote n'a plus de doublet non liant et ne peut plus attaquer le carbone du glucose. Pour $pH > pK_A$, la forme basique R_2-NH_2 prédomine.

À pH supérieur à 11, valeur située au-dessus du pK_A du couple, l'amine est presque entièrement sous la forme R_2-NH_2, seule capable de réaliser l'étape 1 : la réaction est favorisée.

Partie III : conclusion. À la poêle, la surface de l'aliment est portée à une température élevée (proche de 180 °C) et elle se dessèche : température haute et faible teneur en eau rendent la « réaction » de Maillard rapide. Il se forme beaucoup de mélanoïdines, d'où la couleur dorée, et les arômes produits sont ceux des hautes températures (tableau : pour l'alanine, « sucre brûlé » à 180 °C au lieu de « caramel » à 100 °C).

À la vapeur, la température reste voisine de 100 °C et l'aliment est gorgé d'eau : la « réaction » est lente, peu de mélanoïdines se forment, l'aliment reste pâle et développe d'autres arômes, moins marqués.

Le pH joue aussi : un aliment acidifié (citron, vinaigre) brunit moins, et le tableau montre que l'arôme obtenu dépend du pH.



5 · Diagramme de prédominance du couple de l'amine

PIÈGE
Dans la conclusion, se contenter de « la poêle chauffe plus ». Il faut relier chaque observation (aspect, goût) à un facteur établi dans l'exercice : température, teneur en eau, tableau des arômes.

COMPRENDRE
Le sujet ne donne pas le pK_A : le diagramme de prédominance sert seulement à raisonner. L'expérience 2 va dans le même sens : la réaction est plus rapide à pH = 7,8 qu'à pH = 4,8.

Chimie et piscine

Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Pour les deux bornes de l'intervalle de pH d'une eau de piscine (7,2 et 7,6), estimer les proportions de chaque espèce chlorée. Ces proportions correspondent-elles à une désinfection optimale ?

Données utiles figure 1 (pourcentages de Cl_2, $HClO$ et ClO^- en fonction du pH) ; l'espèce désinfectante est $HClO$.

Lecture sur la figure 1, sur la courbe de $HClO$; la courbe de Cl_2 est confondue avec l'axe dès que le pH dépasse 6, et la somme des trois pourcentages vaut 100 %.

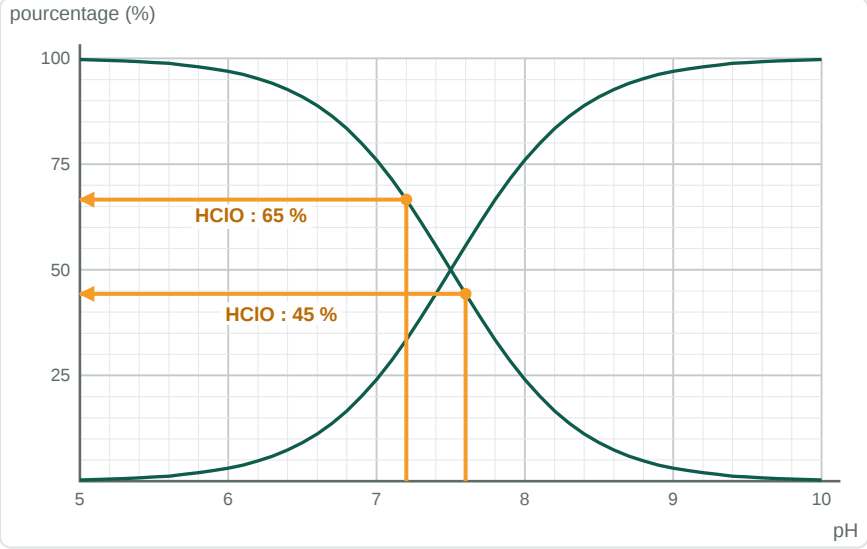
- pH = 7,2 : $HClO$ environ 65 % ; ClO^- environ $100 - 65 = 35$ % ; Cl_2 : 0 %.
- pH = 7,6 : $HClO$ environ 45 % ; ClO^- environ $100 - 45 = 55$ % ; Cl_2 : 0 %.

L'espèce efficace, $HClO$, ne représente donc qu'à peu près la moitié du chlore présent. Son pourcentage serait maximal (proche de 100 %) vers pH = 5,5, valeur exclue pour le confort des baigneurs.

$HClO$: entre 45 % et 65 % environ. La désinfection n'est pas optimale : c'est un compromis avec le confort de la baignade.

PIÈGE
Oublier une espèce. La question demande « chacune des espèces » : il faut citer aussi Cl_2 (0 %) et donner ClO^- par complément à 100 %.

COMPRENDRE
Les courbes de $HClO$ et ClO^- se coupent à 50 % pour pH = 7,5 : c'est le pK_A du couple $HClO/ClO^-$. En dessous, l'acide domine ; au-dessus, c'est la base.



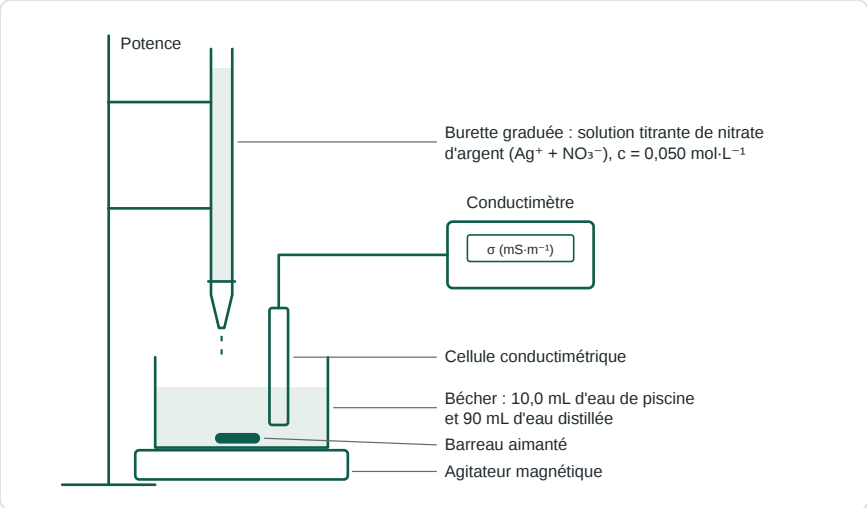
1 · Figure 1 du sujet (zone utile), avec les deux lectures sur la courbe de HClO

2.1 Schématiser et légender le montage expérimental réalisé pour effectuer le dosage conductimétrique.

Voir le schéma. Éléments attendus : burette graduée contenant la solution titrante de nitrate d'argent, bécher contenant la solution titrée (eau de piscine diluée), cellule conductimétrique plongeant dans le bécher et reliée au conductimètre, agitateur magnétique et barreau aimanté.

Schéma légendé : burette (solution titrante), bécher (solution titrée), cellule reliée au conductimètre, agitation magnétique.

PIÈGE
Dessiner une sonde de pH ou écrire « pH-mètre » par habitude. Ici on mesure une conductivité : cellule conductimétrique et conductimètre.



2.1 · Montage du titrage conductimétrique

2.2 Quelles verreries utiliser pour introduire dans le bécher les 10,0 mL d'eau de piscine, puis les 90 mL d'eau distillée ? Justifier.

- Les 10,0 mL d'eau de piscine : **pipette jaugée de 10,0 mL** (avec une propipette). Ce volume fixe la quantité d'ions chlorure dosée et intervient dans le calcul final : il doit être connu avec précision.
- Les 90 mL d'eau distillée : **éprouvette graduée de 100 mL**. L'eau ajoutée ne change pas la quantité d'ions chlorure, un volume approximatif suffit.

Pipette jaugée pour l'eau de piscine (volume précis) ; éprouvette graduée pour l'eau distillée (volume approximatif).

COMPRENDRE
L'écriture des données donne l'indication : « 10,0 mL » (trois chiffres significatifs) appelle une verrerie jaugée, « 90 mL » une verrerie graduée.

2.3 Donner l'expression de la conductivité σ du mélange avant l'équivalence, puis après l'équivalence.

Données utiles loi de Kohlrausch : $\sigma = \lambda_1[X_1] + \lambda_2[X_2] + \ldots$; réaction support : $\mathrm{Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)}$

Avant l'équivalence, $\mathrm{Ag^+}$ est le réactif limitant : il est entièrement consommé. La solution contient $\mathrm{Na^+}$ (spectateur), $\mathrm{Cl^-}$ (pas encore consommé) et $\mathrm{NO_3^-}$ (spectateur, apporté par la burette) :

$$\sigma = \lambda_{\mathrm{Na^+}}[\mathrm{Na^+}] + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}[\mathrm{Cl^-}] + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}[\mathrm{NO_3^-}]$$

Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions $\mathrm{Cl^-}$; les ions $\mathrm{Ag^+}$ versés ne réagissent plus et restent en solution :

$$\sigma = \lambda_{\mathrm{Na^+}}[\mathrm{Na^+}] + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}[\mathrm{NO_3^-}] + \lambda_{\mathrm{Ag^+}}[\mathrm{Ag^+}]$$

PIÈGE
Faire figurer AgCl dans σ : c'est un solide, il ne conduit pas. Ne pas oublier non plus les ions spectateurs $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$, présents dans les deux expressions.

COMPRENDRE
Le titrage conductimétrique est au programme actuel de spécialité, mais pas le titrage par précipitation : la réaction support, donnée par l'énoncé, n'est pas à connaître.

2.4 Interpréter qualitativement les variations de la conductivité avant et après l'équivalence.

Données utiles en $\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $\lambda_{Na^+} = 5{,}01$; $\lambda_{Ag^+} = 6{,}19$; $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63$; $\lambda_{NO_3^-} = 7{,}14$

Avant l'équivalence : chaque ion Ag^+ versé fait disparaître un ion Cl^- et s'accompagne d'un ion NO_3^- qui reste en solution. Dans le bécher, les ions Cl^- sont donc remplacés un à un par des ions NO_3^-, un peu moins conducteurs ($7{,}14 < 7{,}63$), tandis que la quantité de Na^+ ne change pas : σ diminue légèrement.

Après l'équivalence : les ions Ag^+ et NO_3^- versés ne sont plus consommés et s'accumulent. La quantité d'ions en solution augmente :

σ diminue faiblement avant l'équivalence, puis augmente nettement après.

MÉTHODE
Pour chaque ion, dire si sa quantité augmente, diminue ou reste constante avant puis après l'équivalence, puis comparer les λ des ions qui s'échangent.

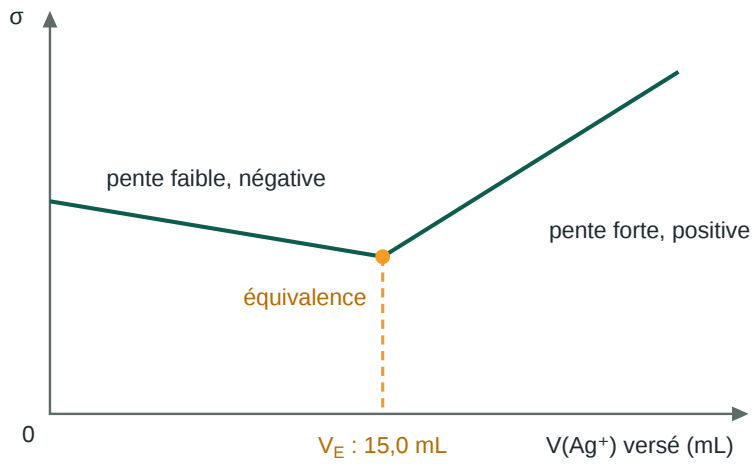
2.5 Donner l'allure de la courbe de titrage $\sigma = f(V_{Ag^+})$ et justifier la position du point d'équivalence sur cette courbe.

D'après la question 2.4, la courbe est formée de deux portions de droite : la première descend en pente douce, la seconde monte avec une pente plus forte (voir le schéma).

L'équivalence correspond au changement de réactif limitant, donc au changement de comportement de σ : c'est la rupture de pente.

Le point d'équivalence est le point d'intersection des deux portions de droite ; c'est ici le minimum de σ, d'abscisse V_E.

COMPRENDRE
Les portions sont quasi rectilignes parce que le volume du bécher varie peu : c'est le rôle des 90 mL d'eau distillée, qui rendent la dilution due aux ajouts presque négligeable.



2.5 · Allure de la courbe de titrage : deux portions de droite, rupture de pente à l'équivalence

2.6 En explicitant la démarche, déterminer la concentration molaire en ions chlorure de l'eau de piscine.

Données utiles $c = 0{,}050\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 15{,}0$ mL ; prise d'essai $V_1 = 10{,}0$ mL

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ (une mole pour une mole) :

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé à l'équivalence}} \quad \text{soit} \quad c_1 V_1 = c\,V_E$$

où c_1 est la concentration en ions chlorure de l'eau de piscine.

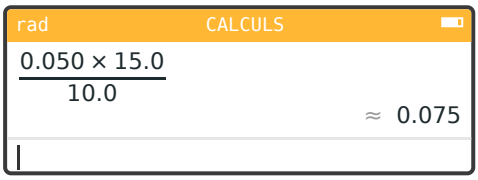
$$c_1 = \frac{c\,V_E}{V_1} = \frac{0{,}050 \times 15{,}0}{10{,}0}$$

$$\boxed{c_1 = 7{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Diviser par 100 mL. L'eau distillée n'apporte aucun ion chlorure : la quantité dosée est celle des 10,0 mL d'eau de piscine, donc $V_1 = 10{,}0$ mL.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $c = 0{,}050\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la donnée la moins précise. Les volumes restent en mL car leurs unités se simplifient dans le rapport.

À LA CALCULATRICE



2.7 Est-il nécessaire de rajouter du sel dans la piscine ? Justifier.

Données utiles $c_1 = 7{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2.6) ; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; électrolyse efficace entre 3 et 5 g de sel par litre

Le sel NaCl apporte un ion Cl^- par entité : sa concentration molaire dans l'eau de piscine est égale à c_1.

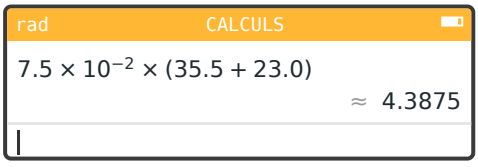
Concentration en masse de sel : $C_m = c_1 \times M(\text{NaCl})$ avec $M(\text{NaCl}) = 23{,}0 + 35{,}5 = 58{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$C_m = 7{,}5 \times 10^{-2} \times 58{,}5 = 4{,}4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\boxed{3 < C_m = 4{,}4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1} < 5 \text{ : il n'est pas nécessaire de rajouter du sel.}}$$

PIÈGE
Utiliser $M(\text{Cl})$ seul : on obtiendrait $2{,}7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et la conclusion inverse. La norme porte sur le sel, il faut $M(\text{NaCl})$.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Chimie et modélisme

Bac S 2015 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

Q Questions préalables. Recopier et compléter le schéma du document 3 : représenter la cuve à électrolyse et les électrodes, en précisant sur quelle électrode se trouvent les quatre bras à anodiser.

L'anodisation est l'oxydation de l'aluminium des bras : $2\,Al + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$.

Une oxydation se produit à l'**anode**. Les électrons cédés par l'aluminium quittent cette électrode par le fil : ils sont attirés par la borne $+$ du générateur. Les quatre bras, reliés entre eux, constituent donc l'électrode branchée à la borne $+$.

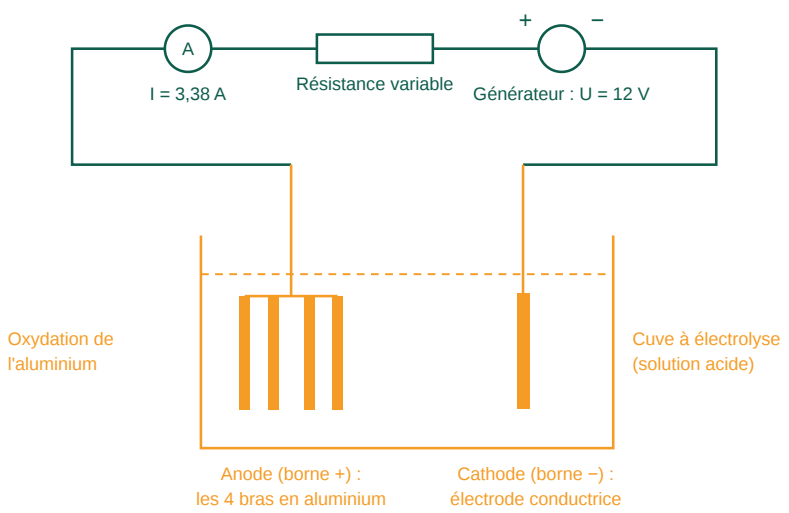
L'autre électrode, reliée à la borne $-$, reçoit les électrons du générateur : c'est la **cathode**, où les ions oxonium sont réduits, $2\,H_3O^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,H_2O$.

Les deux électrodes plongent dans la cuve contenant la solution acide ; les bras sont totalement immergés.

Les quatre bras forment l'anode, reliée à la borne $+$ du générateur (schéma ci-contre).

PIÈGE
Raisonner comme pour une pile. Dans une électrolyse, le générateur impose le sens du courant : l'anode est reliée à sa borne $+$, la cathode à sa borne $-$.

MÉTHODE
Anode = oxydation, cathode = réduction, toujours. Repérer la demi-équation qui concerne la pièce à traiter, puis suivre les électrons dans les fils : ils vont de l'anode vers la borne $+$.



Q · Document 3 complété : montage d'anodisation des quatre bras

P Problème. Déterminer la durée de l'électrolyse qui permettra au modéliste de protéger au mieux les quatre bras de son drone.

Données utiles $\rho(Al_2O_3) = 3{,}97\ g\cdot cm^{-3}$; $M(Al) = 27\ g\cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16\ g\cdot mol^{-1}$; charge d'une mole d'électrons : $96\,500$ C ; $I = 3{,}38$ A (document 3) ; bras : $L = 320$ mm, section carrée ; dépôt de 10 à 20 µm

Objectif. La protection est la meilleure pour la couche la plus épaisse permise par le procédé : $e = 20\ \mu m = 20\times10^{-4}$ cm.

Aire à recouvrir. Sur le schéma à l'échelle 1/2, la largeur du bras mesure 0,6 cm (pour une longueur dessinée de 16,0 cm, soit bien 320 mm en réalité). Le côté de la section carrée vaut donc $a = 2\times0{,}6 = 1{,}2$ cm.

Un bras est un pavé plein, entièrement immergé : 4 faces rectangulaires et 2 faces carrées.

$$S_1 = 4\,a\,L + 2\,a^2 = 4\times1{,}2\times32{,}0 + 2\times1{,}2^2 = 156\ cm^2$$

Pour les quatre bras : $S = 4\,S_1 = 626\ cm^2$.

Masse et quantité d'alumine. La couche étant très mince, son volume est $V = S\,e$.

$$m = \rho\,S\,e = 3{,}97\times626\times20\times10^{-4} = 4{,}97\ g$$

$M(Al_2O_3) = 2\times27 + 3\times16 = 102\ g\cdot mol^{-1}$, d'où $n(Al_2O_3) = \dfrac{m}{M} = \dfrac{4{,}97}{102} = 4{,}87\times10^{-2}$ mol.

Charge nécessaire. D'après la demi-équation d'oxydation, la formation d'une mole d'alumine libère 6 moles d'électrons : $n(e^-) = 6\,n(Al_2O_3) = 0{,}292$ mol.

$$Q = n(e^-)\times96\,500 = 2{,}82\times10^4\ C$$

Durée. On suppose que tout le courant sert à oxyder l'aluminium, avec I constante. Comme $Q = I\,\Delta t$:

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{6\,\rho\,S\,e\times96\,500}{M(Al_2O_3)\,I} = \frac{6\times3{,}97\times626\times20\times10^{-4}\times96\,500}{102\times3{,}38}$$

$\Delta t = 8{,}3\times10^3$ s, soit environ 2,3 h (2 h 20 min) d'électrolyse.

Cette durée de l'ordre de deux heures est réaliste pour un amateur. Les trous sont percés après l'anodisation et la couche naturelle (quelques nanomètres) est négligeable devant 20 µm.

PIÈGE
Les unités : ρ est en $g\cdot cm^{-3}$, donc S en cm^2 et e en cm ($1\ \mu m = 10^{-4}$ cm). Oublier l'échelle 1/2, le facteur 6 ou les quatre bras fausse tout le résultat.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement : le côté a, mesuré sur le schéma, et l'épaisseur e n'en ont que deux. On garde les valeurs non arrondies dans la calculatrice jusqu'au résultat final.

MÉTHODE
Remonter du but aux données : épaisseur → volume → masse → quantité d'alumine → quantité d'électrons → charge → durée. Établir l'expression littérale complète avant le calcul limite les erreurs d'arrondi.

À LA CALCULATRICE

