Corrigé complet — Bac S 2015 Métropole rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**L'ocytocine, une hormone peptidique de synthèse** Groupes caractéristiques et familles chimiques · Chiralité et carbone asymétrique · Protection et déprotection de fonctions · Synthèse d'un dipeptide · Mécanisme réactionnel et flèches courbes · Catalyse	4 pts	40 min	10 questions	p. 2
Ex 2	**Des atomes froids pour mesurer le temps** Quantité de mouvement du photon · Conservation de la quantité de mouvement · Effet Doppler · Spectre électromagnétique · Deuxième loi de Newton · Chute libre verticale	11 pts	1 h 50	10 questions	p. 5
Ex 3	**La chimie au service de la conservation du foin** Spectroscopie infrarouge · Spectroscopie de RMN du proton · Nomenclature des acides carboxyliques · Titrage pH-métrique · Concentration en masse	5 pts	50 min	9 questions	p. 10
Ex 4	**Spécialité : De la couleur des nanoparticules d'or** Quantité de matière en solution · Proportions stœchiométriques · Exploitation d'un graphique · Spectre d'absorption UV-visible · Couleur complémentaire	5 pts	50 min	1 questions	p. 14

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.

L'ocytocine, une hormone peptidique de synthèse

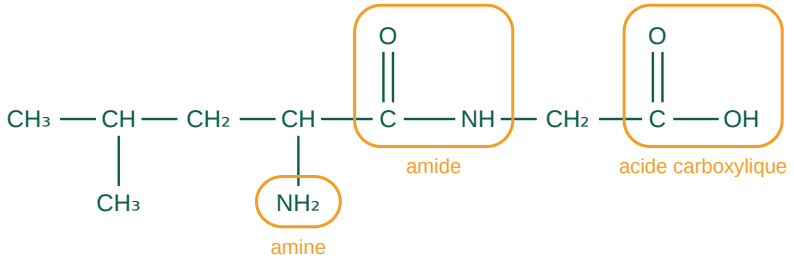
Bac S 2015 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Écrire la formule semi-développée du dipeptide Leu — Gly, entourer tous ses groupes caractéristiques et nommer les familles chimiques correspondantes.

Formule semi-développée : voir la figure. Le dipeptide porte trois groupes caractéristiques :

- le groupe $-NH_2$: famille des **amines** ;
- le groupe $-CO-NH-$: famille des **amides** ;
- le groupe carboxyle $-COOH$: famille des **acides carboxyliques**.

Trois groupes entourés : amine, amide, acide carboxylique.



1.1 · Dipeptide Leu — Gly : formule semi-développée et groupes caractéristiques entourés

PIÈGE
Entourer séparément $C=O$ et $N-H$ et annoncer « cétone » et « amine ». Un $C=O$ lié à un azote forme un seul groupe : l'amide. De même, $C=O$ et $O-H$ sur le même carbone forment le groupe carboxyle.

MÉTHODE
Pour passer de la formule topologique à la semi-développée : chaque sommet ou extrémité de ligne brisée est un carbone, complété par des H jusqu'à quatre liaisons.

1.2 Le dipeptide Leu — Gly représenté peut-il être qualifié de molécule chirale ? Justifier.

Le carbone lié au groupe $-NH_2$ porte quatre substituants tous différents : H, NH_2, la chaîne $-CH_2-CH(CH_3)_2$ et le groupe $-CO-NH-$. C'est un atome de carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

Une molécule qui possède un unique carbone asymétrique n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Oui, le dipeptide Leu — Gly est une molécule **chirale**.

PIÈGE
Les carbones des groupes CH_2 et CH_3 portent plusieurs H identiques, et celui de $CH(CH_3)_2$ deux groupes méthyle : aucun n'est asymétrique.

COMPRENDRE
La chiralité et le carbone asymétrique étaient au programme de Terminale S ; ils ne figurent plus dans le programme actuel de la spécialité.

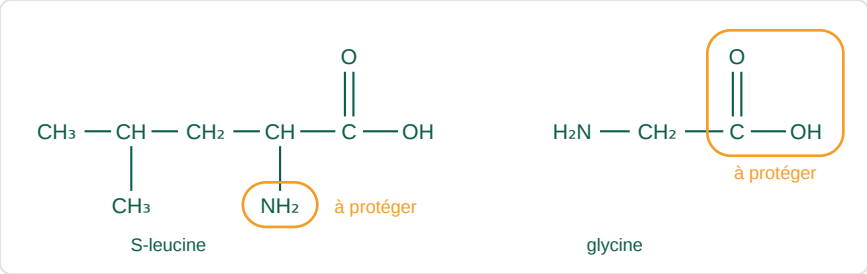
2.1 Recopier les formules de la S-leucine et de la glycine, puis entourer sur chacune le ou les groupes caractéristiques nécessitant une protection.

Le couplage voulu fait réagir le $-COOH$ de la leucine avec le $-NH_2$ de la glycine. Les deux autres groupes ne doivent pas réagir, il faut donc les protéger :

- sur la S-leucine : le groupe amine $-NH_2$;
- sur la glycine : le groupe carboxyle $-COOH$.

À protéger : $-NH_2$ de la leucine et $-COOH$ de la glycine.

PIÈGE
Entourer les groupes qui réagissent lors du couplage. On protège au contraire ceux qui doivent rester intacts.



2.1 · Groupes à protéger avant le couplage

2.2 Identifier la ou les étapes de protection de la synthèse et préciser, dans chaque cas, l'acide α-aminé concerné.

Étape 1 : le groupe $-COOH$ de la **glycine** est transformé en $-COO-CH_2-CH_3$.

Étape 2 : le groupe $-NH_2$ de la **leucine** est transformé en $-NH-CO-O-CH_2-Ph$.

Étapes de protection : étape 1 (glycine) et étape 2 (leucine).

MÉTHODE
Comparer réactif et produit de chaque étape du document 1 : un groupe modifié alors que le reste de la molécule est inchangé signale une protection ; le retour au groupe initial, une déprotection.

2.3 Identifier la ou les étapes de la synthèse correspondant à des déprotections.

Étape 4 : le groupe $-NH_2$ du résidu leucine est régénéré.

Étape 5 : le groupe $-COOH$ du résidu glycine est régénéré.

Étapes de déprotection : étapes 4 et 5.

COMPRENDRE
L'étape 3 est le couplage : elle crée la liaison amide entre les deux acides α-aminés protégés. Ce n'est ni une protection ni une déprotection.

2.4 Nommer la famille chimique correspondant au groupe caractéristique formé à l'étape 1.

À l'étape 1, le groupe carboxyle devient $-CO-O-CH_2-CH_3$: un $C=O$ lié à un oxygène lui-même lié à une chaîne carbonée.

Le groupe formé appartient à la famille des **esters**.

2.5 Combien de dipeptides différents aurait-on pu obtenir à partir de la glycine et de la leucine sans protection des groupes caractéristiques ?

Sans protection, le $-COOH$ de n'importe quelle molécule peut réagir avec le $-NH_2$ de n'importe quelle autre. Deux choix pour l'acide α-aminé qui engage son $-COOH$, deux pour celui qui engage son $-NH_2$: $2 \times 2 = 4$ combinaisons.

Ce sont Leu — Gly, Gly — Leu, Leu — Leu et Gly — Gly.

On aurait pu obtenir **4 dipeptides** différents.

PIÈGE
Compter Leu — Gly et Gly — Leu comme une seule molécule. L'enchaînement est orienté : dans l'un, la leucine garde son $-NH_2$ libre, dans l'autre c'est la glycine.

2.6 À quoi correspond le groupe R dans l'écriture simplifiée de la glycine ?

La glycine s'écrit H_2N-CH_2-COOH. Par comparaison avec $R-COOH$:

R correspond au groupe $H_2N-CH_2^-$.

2.7 Recopier les étapes 1a et 1c du mécanisme réactionnel et les compléter afin de justifier la formation et la rupture des liaisons.

On ajoute les doublets non liants des atomes d'oxygène concernés, puis les flèches courbes, chacune partant d'un doublet et pointant vers l'atome ou la liaison qui le reçoit (voir la figure).

Étape 1a : une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène du $C{=}O$ et pointe vers l'ion H^+ : formation de la liaison $O{-}H$.

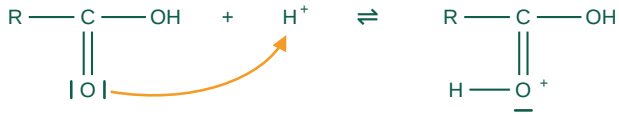
Étape 1c : une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène du groupe $H{-}O$ et pointe vers la liaison $C{-}O$ voisine : formation de la double liaison $C{=}O$. Une autre part de la liaison entre C et O^+ et pointe vers cet oxygène : rupture de la liaison, départ de H_2O.

Une flèche courbe à l'étape 1a, deux à l'étape 1c.

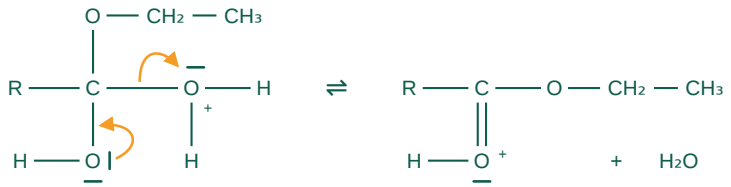
PIÈGE
Faire partir une flèche de H^+ ou d'une charge positive. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours d'un doublet, liant ou non liant.

COMPRENDRE
Site donneur : l'oxygène, riche en doublets non liants. Sites accepteurs : H^+, chargé positivement, et le carbone, appauvri en électrons par ses voisins oxygène plus électronégatifs. À l'étape 1c, l'oxygène O^+ garde le doublet de la liaison rompue.

Étape 1a



Étape 1c



2.7 · Étapes 1a et 1c complétées : doublets non liants des oxygènes qui interviennent et flèches courbes (en orange)

2.8 Quel est le rôle des ions hydrogène H^+ dans l'étape 1 de la synthèse du dipeptide ? Justifier.

Un ion H^+ est consommé à l'étape 1a puis un ion H^+ est libéré à l'étape 1d. Il n'apparaît donc pas dans le bilan de l'étape 1 : il participe à la transformation sans être consommé au total.

Les ions H^+ jouent le rôle de **catalyseur**.

COMPRENDRE
Un catalyseur accélère la transformation en la remplaçant par une suite d'étapes plus rapides ; il ne modifie pas l'état final.

Des atomes froids pour mesurer le temps

Bac S 2015 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1 Montrer que la vitesse de recul de l'atome après absorption d'un photon s'écrit $V_{rec} = \dfrac{h}{\lambda M}$, puis calculer sa valeur.

Données utiles $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s ; $M = 2{,}207 \times 10^{-25}$ kg ; $\lambda = 852$ nm $= 852 \times 10^{-9}$ m

Système {atome + photon}, étudié dans le référentiel du laboratoire.
Sa quantité de mouvement se conserve : $\vec{p}_{\text{avant}} = \vec{p}_{\text{après}}$.

Avant l'absorption, l'atome est immobile : seul le photon possède une quantité de mouvement, $\vec{p}$, de valeur $\dfrac{h}{\lambda}$.

Après l'absorption, le photon a disparu : seul l'atome possède une quantité de mouvement, $M\vec{V}_{rec}$.

Donc $\vec{p} = M\vec{V}_{rec}$: l'atome part dans la direction et le sens du photon et, en valeur, $\dfrac{h}{\lambda} = M V_{rec}$, d'où $V_{rec} = \dfrac{h}{\lambda M}$.

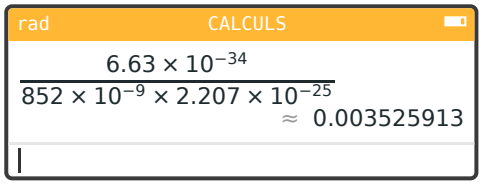
$$V_{rec} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}}{852 \times 10^{-9} \times 2{,}207 \times 10^{-25}}$$

$V_{rec} = \dfrac{h}{\lambda M} = 3{,}53 \times 10^{-3}$ m · s^{-1}, soit environ $3{,}5$ mm · s^{-1}.

PIÈGE
Laisser λ en nanomètres : il faut 852×10^{-9} m. Mettre aussi des parenthèses autour du dénominateur à la calculatrice.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme h et λ, les données les moins précises. La quantité de mouvement et sa conservation ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

À LA CALCULATRICE



1.2.1 Interpréter la relation $\dfrac{h}{\lambda} - MV = -MV'$ en justifiant ses termes et ses signes. Exprimer V' en fonction de V et V_{rec}, puis conclure sur l'effet de l'absorption d'un photon.

Données utiles $V_{rec} = \dfrac{h}{\lambda M}$ (1.1)

On projette la conservation de la quantité de mouvement sur un axe horizontal orienté vers la droite, dans le sens de propagation du photon (figure 4).

- $+\dfrac{h}{\lambda}$: quantité de mouvement du photon avant absorption, dirigée vers la droite, donc comptée positivement.
- $-MV$: quantité de mouvement de l'atome avant absorption ; il se déplace vers la gauche, à la rencontre du photon, d'où le signe moins.
- $-MV'$: quantité de mouvement de l'atome après absorption ; il se déplace encore vers la gauche. Le photon, absorbé, n'apparaît plus.

Le membre de gauche est donc la quantité de mouvement du système avant l'absorption, celui de droite après.

Comme $\dfrac{h}{\lambda} = M V_{rec}$: $\quad M V_{rec} - MV = -MV'$, et en divisant par $-M$:

$V' = V - V_{rec}$: $V' < V$, l'absorption d'un photon venant en sens inverse ralentit l'atome.

PIÈGE
V et V' sont des valeurs de vitesse, positives. Les signes moins traduisent seulement le sens du mouvement par rapport à l'axe choisi : précise toujours cet axe avant de projeter.

COMPRENDRE
Chaque photon absorbé n'enlève que $3{,}5$ mm · s^{-1} : il faut un très grand nombre d'absorptions successives pour freiner un atome.

1.2.2 Calculer l'ordre de grandeur de l'accélération subie par l'atome lors de l'absorption d'un photon. Le comparer à l'accélération de l'atome en chute libre.

Données utiles $V_{rec} = 3{,}53 \times 10^{-3}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (1.1) ; $\Delta t = 30\ \text{ns} = 30 \times 10^{-9}\ \text{s}$; $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

Le mouvement est rectiligne : la valeur de l'accélération est la variation de la vitesse divisée par la durée de cette variation.

D'après 1.2.1, la vitesse varie de $V - V' = V_{rec}$ pendant Δt :

$$a = \frac{V_{rec}}{\Delta t} = \frac{3{,}53 \times 10^{-3}}{30 \times 10^{-9}} = 1{,}2 \times 10^{5}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

L'ordre de grandeur est $10^{5}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

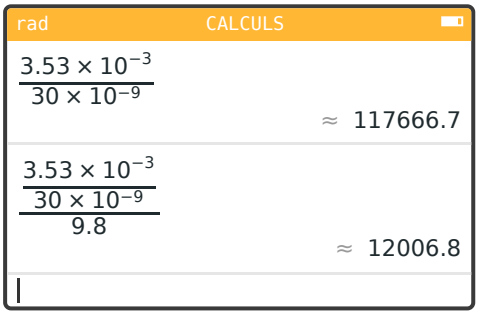
En chute libre, l'accélération de l'atome vaut $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$, d'ordre de grandeur $10\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

$a \approx 10^{5}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$, soit environ 10^{4} fois l'accélération de chute libre : la pesanteur est négligeable pendant l'absorption.

PIÈGE
Oublier la conversion $30\ \text{ns} = 30 \times 10^{-9}$ s, ou s'arrêter au calcul de a : la question demande aussi une comparaison chiffrée avec g.

MÉTHODE
Pour comparer deux grandeurs de même nature, on calcule leur rapport. Un ordre de grandeur est la puissance de dix la plus proche de la valeur.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Quel phénomène explique que l'atome perçoive deux fréquences différentes ? Comparer chacune des deux fréquences perçues à la fréquence ν.

Il s'agit de l'effet Doppler : la fréquence perçue par un récepteur diffère de la fréquence émise lorsque la source et le récepteur sont en mouvement l'un par rapport à l'autre.

L'atome se rapproche du laser de gauche : il perçoit ce faisceau à une fréquence supérieure à ν.

L'atome s'éloigne du laser de droite : il perçoit ce faisceau à une fréquence inférieure à ν.

Effet Doppler : $\nu_{\text{gauche, perçue}} > \nu > \nu_{\text{droite, perçue}}$.

COMPRENDRE
Même situation qu'une sirène : le son paraît plus aigu quand le véhicule approche, plus grave quand il s'éloigne. Ici l'atome joue le rôle du récepteur en mouvement.

1.3.2 Indiquer le photon (gauche ou droite) que l'atome en mouvement doit absorber pour être ralenti dans la situation de la figure 5.

L'atome se déplace vers la gauche. D'après 1.2.1, il est ralenti s'il absorbe un photon qui se propage en sens inverse de son mouvement, donc vers la droite : c'est le photon émis par le laser de gauche.

L'atome doit absorber le photon venant du laser de gauche.

PIÈGE
Ne pas confondre le côté d'où vient le photon et son sens de propagation : le photon « de gauche » se déplace vers la droite. Un photon du laser de droite pousserait l'atome et l'accélérerait.

1.3.3 Choisir, en justifiant, la proposition qui convient : pour ralentir efficacement les atomes, ν est (a) égale à ν_{12}, (b) légèrement inférieure à ν_{12}, (c) légèrement supérieure à ν_{12}.

Pour être ralenti, l'atome doit absorber de préférence les photons du laser de gauche (1.3.2). La probabilité d'absorption est maximale quand la fréquence perçue est proche de ν_{12}.

Or la fréquence perçue du laser de gauche est supérieure à ν (1.3.1). Pour qu'elle soit voisine de ν_{12}, il faut régler ν un peu en dessous de ν_{12}.

La fréquence perçue du laser de droite est alors encore plus basse que ν, donc plus éloignée de ν_{12} : ces photons, qui accéléreraient l'atome, sont peu absorbés.

Proposition b : ν est légèrement inférieure à ν_{12}.

COMPRENDRE
Le réglage agit dans les deux sens : un atome qui part vers la droite voit le laser de droite décalé vers ν_{12}. Quel que soit son sens, l'atome absorbe surtout les photons qui le freinent.

2.1 Justifier le terme « micro-ondes » attribué à la cavité.

Données utiles fréquence de la transition hyperfine : $\nu = 9193\ \text{MHz} = 9193 \times 10^6\ \text{Hz}$; micro-ondes : $2 \times 10^{-3}\ \text{m} \leqslant \lambda \leqslant 3 \times 10^{-1}\ \text{m}$; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur à connaître)

Le rayonnement de la cavité a la fréquence de la transition hyperfine. Sa longueur d'onde dans le vide est :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{9193 \times 10^6} = 3{,}26 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

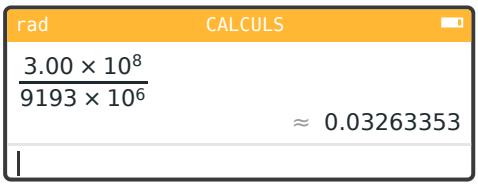
Cette valeur est comprise entre 2×10^{-3} m et 3×10^{-1} m.

$\lambda = 3{,}26 \times 10^{-2}$ m (environ 3,3 cm) : le rayonnement appartient au domaine des micro-ondes.

PIÈGE
Utiliser $\lambda = 852$ nm : c'est la longueur d'onde des lasers de refroidissement (proche infrarouge), pas celle du rayonnement de la cavité.

COMPRENDRE
La célérité c n'est pas rappelée dans les données du sujet : sa valeur est à connaître.

À LA CALCULATRICE



2.2 Montrer que la date à laquelle le nuage atteint le sommet de la fontaine est $t_{max} = \dfrac{V_0}{g}$. En déduire que la hauteur de la fontaine est $H = \dfrac{V_0^2}{2g}$.

Données utiles à $t = 0$: $z = 0$ et vitesse $\vec{V_0}$ verticale vers le haut ; axe Oz vertical orienté vers le haut (figure 6)

Système {nuage d'atomes}, de masse m ; référentiel du laboratoire, supposé galiléen. L'enceinte est sous vide et les lasers sont éteints : la seule force est le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$ (chute libre).

Deuxième loi de Newton : $m\,\vec{g} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$. Sur l'axe Oz orienté vers le haut : $a_z = -g$.

Comme $a_z = \dfrac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}$, on obtient par intégration $v_z = -g\,t + C_1$. À $t = 0$, $v_z = V_0$, donc $C_1 = V_0$:

$$v_z(t) = -g\,t + V_0$$

Comme $v_z = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}$, on obtient $z = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2 + V_0\,t + C_2$. À $t = 0$, $z = 0$, donc $C_2 = 0$:

$$z(t) = -\frac{1}{2}\,g\,t^2 + V_0\,t$$

Au sommet, la vitesse s'annule : $-g\,t_{max} + V_0 = 0$, d'où $t_{max} = \dfrac{V_0}{g}$.

La hauteur est l'altitude atteinte à cette date :

$$H = z(t_{max}) = -\frac{1}{2}\,g\,\frac{V_0^2}{g^2} + V_0\,\frac{V_0}{g} = -\frac{V_0^2}{2g} + \frac{V_0^2}{g}$$

$t_{max} = \dfrac{V_0}{g}$ et $H = \dfrac{V_0^2}{2g}$, expressions attendues.

PIÈGE
Écrire $a_z = +g$ alors que l'axe est orienté vers le haut, ou utiliser $v = \dfrac{d}{t}$: la vitesse n'est pas constante.

MÉTHODE
Chute libre : système, référentiel, bilan des forces, deuxième loi de Newton, projection, puis deux intégrations en fixant chaque constante par les conditions initiales. Le sommet se traduit par $v_z = 0$.

2.3 Calculer les valeurs de t_{max} et de H, puis vérifier leur cohérence avec le texte introductif.

Données utiles $V_0 = 5{,}0\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $g = 9{,}8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$; texte : fontaine haute de un mètre, durée entre les deux passages de l'ordre de la seconde

$$t_{max} = \frac{V_0}{g} = \frac{5{,}0}{9{,}8} = 0{,}51\ \mathrm{s} \qquad H = \frac{V_0^2}{2g} = \frac{5{,}0^2}{2 \times 9{,}8} = 1{,}3\ \mathrm{m}$$

La hauteur trouvée est bien de l'ordre du mètre.

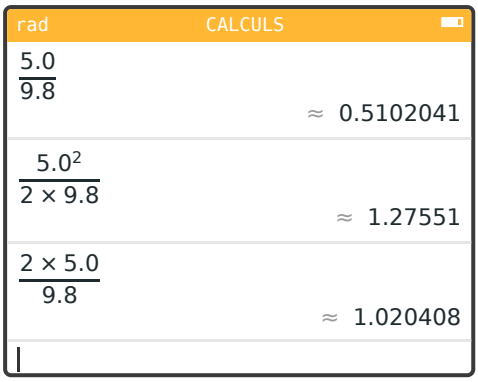
La descente dure autant que la montée. La cavité étant située près du point de lancement, la durée séparant les deux passages est proche de $2\,t_{max} = 1{,}0$ s : elle est bien de l'ordre de la seconde.

$t_{max} = 0{,}51$ s et $H = 1{,}3$ m : valeurs cohérentes avec le texte (fontaine d'un mètre, environ une seconde entre les deux passages).

PIÈGE
Comparer directement t_{max} à la seconde du texte : celui-ci parle de la durée entre les deux passages dans la cavité, soit la montée et la descente.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_0 et g.

À LA CALCULATRICE



2.4 Dans quel but des expériences de refroidissement d'atomes ont-elles été menées en gravité réduite, lors de vols paraboliques ? Justifier.

D'après le texte, l'horloge est d'autant plus précise que la durée séparant les deux passages dans la cavité est grande.

Cette durée est de l'ordre de $2\,t_{max} = \dfrac{2V_0}{g}$. En gravité réduite, la pesanteur apparente est beaucoup plus faible : pour une même vitesse de lancement, les atomes ralentissent moins et mettent bien plus longtemps à revenir. On peut aussi les lancer très lentement sans qu'ils retombent aussitôt.

But : allonger la durée entre les deux passages dans la cavité, donc améliorer la précision de l'horloge atomique, en vue d'horloges embarquées dans l'espace.

COMPRENDRE

Sur Terre, doubler cette durée impose de doubler V_0, donc de quadrupler la hauteur $H = \dfrac{V_0^2}{2g}$. La gravité réduite évite un dispositif de très grande taille.

La chimie au service de la conservation du foin

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

1.1.1 À quelle famille appartient l'acide propionique : cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters ou alcools ? Justifier.

Données utiles spectre IR ; table : acide carboxylique, O–H entre 2500 et 3200 cm^{-1} (large), C=O entre 1700 et 1730 cm^{-1} (fine)

Le spectre IR présente :

- une bande très large entre 2500 et 3200 cm^{-1} environ, caractéristique de la liaison O–H d'un acide carboxylique ;
- une bande fine et intense vers 1700 cm^{-1}, caractéristique de la liaison C=O.

Réponse **c** : l'acide propionique est un acide carboxylique.

PIÈGE
Répondre « alcool » à cause de la bande large. Celle d'un alcool se situe entre 3200 et 3450 cm^{-1}, et un alcool n'a pas de bande C=O vers 1700 cm^{-1}.

MÉTHODE
Chercher d'abord la bande C=O vers 1700 cm^{-1}, puis une bande large O–H. Il faut les deux pour conclure à un acide carboxylique, et citer les nombres d'onde lus.

1.1.2 Combien d'atomes ou de groupes d'atomes d'hydrogène équivalents l'acide propionique contient-il : 2, 3 ou 4 ?

Le spectre de RMN comporte trois signaux, vers 12 ppm, 2,4 ppm et 1,1 ppm. Chaque signal correspond à un groupe de protons équivalents.

Réponse **b** : 3 groupes d'atomes d'hydrogène équivalents.

PIÈGE
Compter les pics et non les signaux. Les quatre pics visibles dans l'agrandissement à 2,4 ppm forment un seul signal.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité. Les questions 1.1.2 à 1.1.4 relèvent de l'ancien programme de Terminale S.

1.1.3 Dans la molécule, un groupe d'atomes d'hydrogène équivalents a-t-il zéro, un, deux ou trois hydrogènes voisins ?

Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons ayant n protons voisins donne un signal de $n+1$ pics.

- Signal à 12 ppm : singulet (1 pic), donc $n = 0$ voisin. Affirmation **a** vraie.
- Signal à 1,1 ppm : triplet (3 pics), donc $n = 2$ voisins. Affirmation **c** vraie.
- Signal à 2,4 ppm : quadruplet (4 pics), donc $n = 3$ voisins. Affirmation **d** vraie.
- Aucun doublet : aucun groupe n'a un seul voisin. Affirmation b fausse.

Réponses **a**, **c** et **d**.

PIÈGE
S'arrêter à la première réponse juste. L'énoncé annonce « la ou les bonnes réponses » : chaque affirmation doit être examinée.

1.1.4 Une molécule d'acide propionique contient-elle 5, 6 ou 7 atomes d'hydrogène ?

La hauteur de chaque saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons du signal.

En notant h le saut du singulet à 12 ppm, le saut du quadruplet vaut environ $2h$ et celui du triplet environ $3h$. Les protons sont donc dans les proportions 1, 2 et 3.

Le nombre total d'atomes d'hydrogène est un multiple de $1+2+3=6$.

Réponse **b** : 6 atomes d'hydrogène.

COMPRENDRE
L'intégration donne des proportions, pas des nombres absolus : 12 atomes conviendraient aussi. Parmi 5, 6 et 7, seul 6 est un multiple de 6.

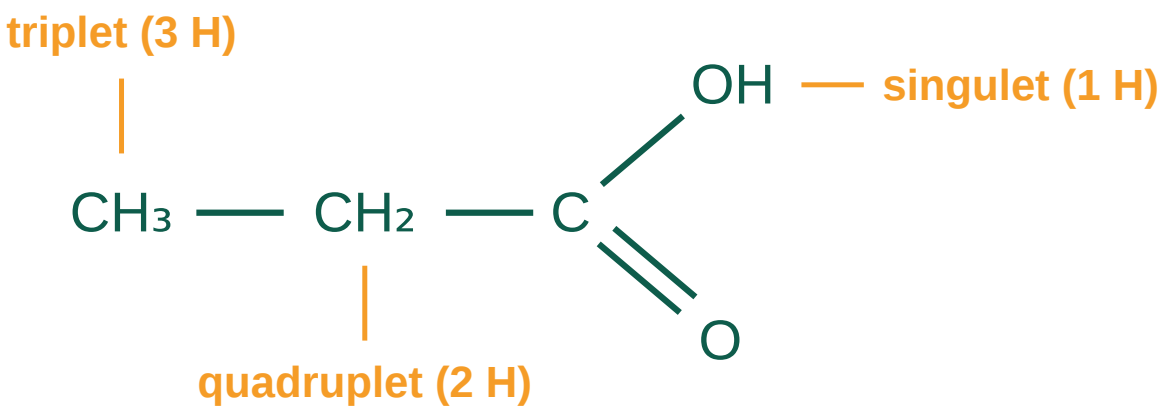
1.2 Identifier, en justifiant, la molécule d'acide propionique parmi les molécules A à F.

Seules D et F possèdent le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (A est un aldéhyde, B une cétone, C et E sont des alcools).

D ($\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$) compte 6 atomes d'hydrogène en trois groupes ; F en compte 8.

Le spectre de RMN confirme D : $\mathrm{CH_3}$ voisin de $\mathrm{CH_2}$ donne un triplet (3 H), $\mathrm{CH_2}$ voisin de $\mathrm{CH_3}$ un quadruplet (2 H), et le H de COOH un singulet (1 H).

L'acide propionique est la molécule **D**.



1.2 · Molécule D : attribution des trois signaux de RMN

1.3 Donner le nom de l'acide propionique dans la nomenclature officielle.

La chaîne carbonée compte trois atomes de carbone (racine « propan- ») et porte le groupe carboxyle en bout de chaîne (acide …oïque).

Acide propanoïque.

PIÈGE
Oublier le carbone du groupe carboxyle : il fait partie de la chaîne principale et porte le numéro 1. Trois carbones, donc « propan- » et non « éthan- ».

1.4 La masse molaire moléculaire de l'acide propionique est-elle compatible avec le choix fait à la question 1.2 ?

Données utiles $M = 74{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La molécule D a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 3\,M(\text{C}) + 6\,M(\text{H}) + 2\,M(\text{O})$

$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 3\times 12{,}0 + 6\times 1{,}0 + 2\times 16{,}0$

$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 74{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: c'est la valeur donnée, le choix de D est compatible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$3\times 12.0 + 6\times 1.0 + 2\times 16.0$

≈ 74

2.1 Déterminer la concentration massique en acide propionique de la solution pulvérisée, en explicitant la démarche.

Données utiles prise d'essai $V_A = 10$ mL de solution diluée 100 fois ; $C_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 74{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; courbe de titrage

Volume à l'équivalence : par la méthode des tangentes parallèles sur la courbe, $V_E = 10{,}8$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de $\text{HA} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{HA})_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_A\,V_A = C_B\,V_E$$

Concentration molaire de la solution diluée : $C_A = \dfrac{C_B\,V_E}{V_A} = \dfrac{0{,}10\times 10{,}8}{10} = 0{,}108\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La solution pulvérisée est 100 fois plus concentrée : $C = 100\,C_A$.

Concentration massique : $t = C\times M = 100\times\dfrac{C_B\,V_E}{V_A}\times M$

$$t = 100\times\frac{0{,}10\times 10{,}8}{10}\times 74{,}0 = 799\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$t \approx 8{,}0\times 10^2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Oublier le facteur 100. Le titrage porte sur la solution diluée ; la question porte sur la solution pulvérisée, cent fois plus concentrée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement, comme $C_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donnée la moins précise. Les volumes restent en mL dans le rapport V_E/V_A : les unités se simplifient.

MÉTHODE
Tangentes parallèles : tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle équidistante. Elle coupe la courbe au point d'équivalence, dont on lit l'abscisse V_E.

À LA CALCULATRICE

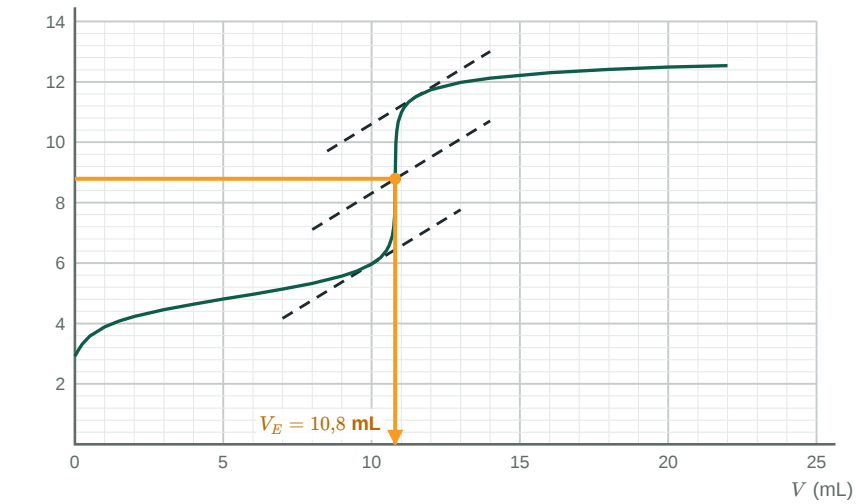
rad CALCULS

$\dfrac{0.10\times 10.8}{10}$

≈ 0.108

$\dfrac{100\times 0.10\times 10.8}{10}\times 74.0$

≈ 799.2



2.1 · Courbe de titrage : méthode des tangentes parallèles et lecture de V_E

2.2 Le rendement est de 7 tonnes de foin par hectare. L'agricultrice a-t-elle assez de solution pour traiter le foin de cette parcelle ?

Données utiles parcelle de 100 m sur 500 m ; 1 ha = 10 000 m² ; humidité 23 % : 5 kg d'acide par tonne de foin ; $V = 150$ L ; $t = 8{,}0 \times 10^2$ g · L^{-1} (2.1)

Surface de la parcelle : $S = 100 \times 500 = 5{,}00 \times 10^4$ m^2 $= 5{,}00$ ha.

Masse de foin : $5{,}00 \times 7 = 35$ t.

Le taux d'humidité, 23 %, est compris entre 20 % et 25 % : il faut 5 kg d'acide par tonne de foin.

Masse d'acide nécessaire : $35 \times 5 = 175$ kg.

Masse d'acide disponible : $m = t \times V = 8{,}0 \times 10^2 \times 150 = 1{,}2 \times 10^5$ g $= 1{,}2 \times 10^2$ kg.

$1{,}2 \times 10^2$ kg < 175 kg : l'agricultrice n'a pas assez de solution pour traiter tout le foin.

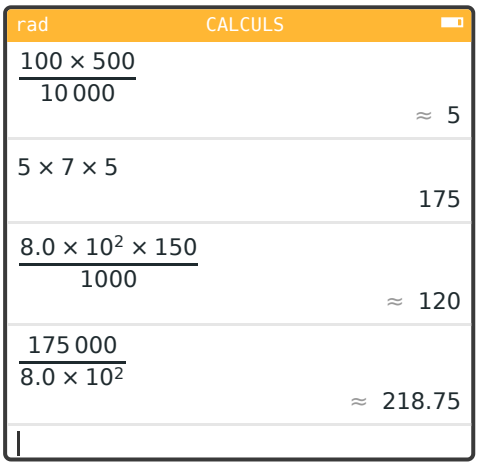
COMPRENDRE

Autre présentation possible : comparer des volumes. Il faudrait $\frac{175 \times 10^3}{8{,}0 \times 10^2} \approx 2{,}2 \times 10^2$ L de solution, plus que les 150 L en réserve.

MÉTHODE

Question ouverte : annoncer le plan (masse de foin, masse d'acide nécessaire, masse disponible), garder les valeurs intermédiaires non arrondies, puis conclure par une comparaison chiffrée.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : De la couleur des nanoparticules d'or

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

P Déterminer le mélange qui permet d'obtenir une solution stable de nanoparticules d'or, puis indiquer la couleur de la solution obtenue en fin de réaction.

Données utiles mélange 1 : $c = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, $V = 250$ mL de $AuCl_4^-$; $c' = 3{,}4 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $V' = 1{,}4$ mL de citrate. Mélange 2 : $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, 100 mL ; $3{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, 1,0 mL.

1. Critère de stabilité (document 2). L'équation indique que 2 mol de $AuCl_4^-$ réagissent avec 3 mol d'ions citrate. Le mélange est stœchiométrique si $\frac{n_{Cit}}{3} = \frac{n_{ClAu}}{2}$, soit $n_{Cit} = \frac{3}{2} n_{ClAu}$.

La solution est stable si n_{Cit} dépasse le tiers de cette quantité :

$$n_{Cit} > \frac{1}{3} \times \frac{3}{2} n_{ClAu} \quad \text{soit} \quad \frac{n_{ClAu}}{n_{Cit}} < 2$$

2. Quantités initiales ($n = c \times V$, volumes en litres).

Mélange 1 : $n_{ClAu} = 2{,}5 \times 10^{-4} \times 0{,}250 = 6{,}3 \times 10^{-5}$ mol ; $n_{Cit} = 3{,}4 \times 10^{-2} \times 1{,}4 \times 10^{-3} = 4{,}8 \times 10^{-5}$ mol.

$$\frac{n_{ClAu}}{n_{Cit}} = \frac{6{,}25 \times 10^{-5}}{4{,}76 \times 10^{-5}} = 1{,}3 < 2 \quad \text{: solution stable}$$

Mélange 2 : $n_{ClAu} = 1{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; $n_{Cit} = 3{,}0 \times 10^{-2} \times 1{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol.

$$\frac{n_{ClAu}}{n_{Cit}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-4}}{3{,}0 \times 10^{-5}} = 3{,}3 > 2 \quad \text{: solution instable}$$

Seul le **mélange n°1** donne une solution stable.

3. Taille des nanoparticules (document 1). Les quatre points sont presque alignés : on trace la droite qui passe au plus près d'eux et on la prolonge jusqu'à l'abscisse 1,3. On lit une taille d'environ 78 nm.

4. Couleur (document 3). Le maximum d'absorption se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la taille augmente : $\lambda_{max} \approx 530$ nm pour 48 nm et $\lambda_{max} \approx 575$ nm pour 99 nm. Pour 78 nm, taille intermédiaire :

$$530 \text{ nm} < \lambda_{max} < 575 \text{ nm} \quad \text{soit} \quad 0{,}530 \text{ µm} < \lambda_{max} < 0{,}575 \text{ µm}$$

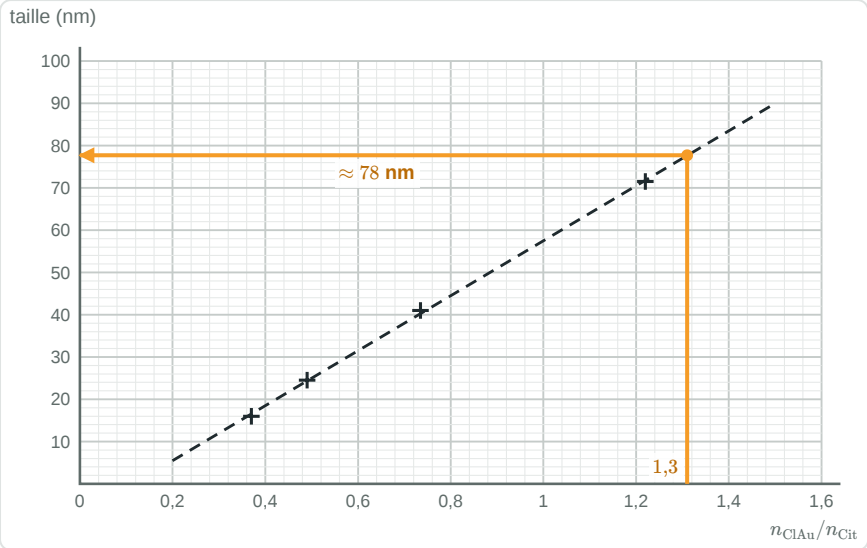
D'après le tableau, ces radiations se situent entre le vert (0,530 µm) et le jaune (0,580 µm) : les nanoparticules absorbent surtout le jaune-vert. Les autres produits étant incolores, la solution prend la couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique.

Mélange n°1 (rapport $1{,}3 < 2$) : solution stable, de couleur **rouge violacé**.

PIÈGE
Comparer n_{Cit} aux proportions stœchiométriques entières et oublier le « tiers » : aucun mélange ne semblerait stable. Autre erreur : donner la couleur absorbée (jaune-vert) au lieu de la couleur perçue, sa complémentaire.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs, les résultats aussi ; on garde 6,25 et 4,76 pour calculer le rapport sans erreur d'arrondi. La taille lue à quelques nanomètres près suffit : seul l'encadrement de λ_{max} compte.

MÉTHODE
Résolution de problème : annoncer chaque étape et le document utilisé. Ici : critère de stabilité, quantités de matière, taille lue sur le graphique, longueur d'onde absorbée, couleur complémentaire. Une démarche claire rapporte des points même inachevée.



P · Document 1 : droite tracée au plus près des points et lecture pour le mélange n°1

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.5 \times 10^{-4} \times 0.250$
$\approx 6.25 \times 10^{-5}$

$3.4 \times 10^{-2} \times 1.4 \times 10^{-3}$
$\approx 4.76 \times 10^{-5}$

$\dfrac{6.25 \times 10^{-5}}{4.76 \times 10^{-5}}$
≈ 1.313025

$\dfrac{1.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-5}}$
≈ 3.333333