Corrigé complet — Bac S 2015 Polynésie (ancien programme)

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

Ex 1	**Performance d'une athlète** Mouvement circulaire et repère de Frenet · Deuxième loi de Newton · Mouvement dans un champ de pesanteur uniforme · Énergie mécanique · Acides α-aminés et énantiomérie · Dosage par étalonnage	10 pts	1 h 40	12 questions	p. 2
Ex 2	**étude d'un sondeur** Célérité d'une onde ultrasonore · Longueur d'onde · Écho et mesure de distance · Précision d'une mesure · Effet Doppler	5 pts	50 min	6 questions	p. 8
Ex 3	**Composition d'un médicament** Chauffage à reflux · Réactif limitant · Réaction acide-base · Spectroscopie infrarouge · Titrage conductimétrique · Solubilité	5 pts	50 min	9 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Analyse d'une eau minérale** Diagramme de distribution · Couples acide-base et pKa · Titrage pH-métrique · Équivalence par la méthode des tangentes · Choix d'un indicateur coloré	5 pts	50 min	2 questions	p. 17

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.

Performance d'une athlète

Bac S 2015 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 À partir de la définition du vecteur accélération $\vec{a}$, justifier qualitativement l'existence d'une accélération lors d'un mouvement circulaire.

Par définition, $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$: l'accélération traduit la variation du vecteur vitesse, en valeur comme en direction.

Sur un cercle, $\vec{v}$ reste tangent à la trajectoire : sa direction change à chaque instant, même si sa valeur ne change pas. Le vecteur $\vec{v}$ varie donc au cours du temps.

$\dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} \neq \vec{0}$: tout mouvement circulaire possède une accélération.

PIÈGE
Écrire « la vitesse est constante donc $a = 0$ ». C'est le vecteur $\vec{v}$ qu'on dérive : seul un mouvement rectiligne uniforme a une accélération nulle.

1.2 En justifiant, choisir parmi les schémas 1 à 4 celui qui correspond à un mouvement circulaire accéléré, puis celui qui correspond à un mouvement circulaire uniforme.

Dans le repère de Frenet, pour un cercle de rayon R : $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\vec{u}_T + \dfrac{v^2}{R}\vec{u}_N$, avec $\vec{u}_N$ dirigé vers le centre.

- La composante $\dfrac{v^2}{R}$ est positive : $\vec{a}$ pointe toujours vers l'intérieur du cercle. Le schéma 4 est impossible.
- Mouvement accéléré : $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} > 0$, la composante tangentielle de $\vec{a}$ est dans le sens de $\vec{v}$. C'est le schéma 3.
- Mouvement uniforme : $\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0$, $\vec{a}$ est perpendiculaire à $\vec{v}$ et dirigé vers le centre. C'est le schéma 1.

Mouvement circulaire accéléré : schéma 3. Mouvement circulaire uniforme : schéma 1.

MÉTHODE
Regarder l'angle entre $\vec{a}$ et $\vec{v}$: aigu, le mouvement est accéléré ; droit, il est uniforme ; obtus, il est ralenti (schéma 2).

1.3 En appliquant la seconde loi de Newton, justifier que, pour le mouvement circulaire uniforme, le poids du boulet est négligeable devant la force exercée par le câble. Le candidat propose une valeur du rayon R.

Données utiles $v = 26\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $g = 9{,}8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$

Système {boulet} de masse m, référentiel terrestre supposé galiléen.
Forces : le poids $\vec{P}$ et la force $\vec{F}$ exercée par le câble.

Seconde loi de Newton : $\vec{P} + \vec{F} = m\,\vec{a}$, avec, pour un mouvement circulaire uniforme, $a = \dfrac{v^2}{R}$.

Rayon proposé : $R = 2{,}0$ m (câble d'un peu plus d'un mètre prolongé par les bras tendus).

$a = \dfrac{26^2}{2{,}0} = 3{,}4 \times 10^2\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$, d'où $\dfrac{m\,a}{P} = \dfrac{v^2}{g\,R} = \dfrac{26^2}{9{,}8 \times 2{,}0} = 34.$

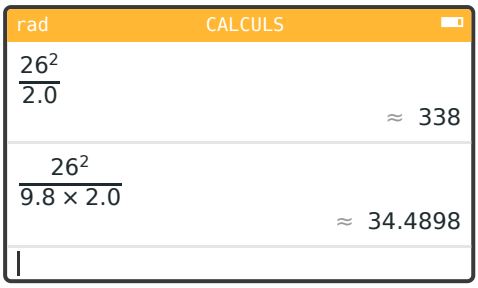
Le terme $m\,\vec{a}$ vaut 34 fois le poids : $\vec{F} = m\,\vec{a} - \vec{P} \approx m\,\vec{a}$.

$\dfrac{F}{P} \approx \dfrac{v^2}{g\,R} \approx 34$: le poids est négligeable devant la force exercée par le câble.

PIÈGE
Comparer F et P sans valeur chiffrée. « Négligeable » se justifie par un rapport, ici supérieur à 10.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme v et g. Toute valeur réaliste de R est acceptée : entre 1,5 m et 3 m, le rapport va de 46 à 23 et la conclusion ne change pas.

À LA CALCULATRICE



2.1 Montrer que les équations horaires du mouvement du boulet s'écrivent $x(t) = v_0 \cos(\alpha)\, t$ et $y(t) = -\frac{1}{2} g\, t^2 + v_0 \sin(\alpha)\, t + h$.

Système {boulet} de masse m constante, référentiel terrestre supposé galiléen. L'action de l'air étant négligée, la seule force est le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$ (chute libre).

Seconde loi de Newton : $m\,\vec{g} = m\,\vec{a}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$, soit $a_x = 0$ et $a_y = -g$.

Comme $\vec{a} = \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$, on intègre : $v_x = C_1$ et $v_y = -g\,t + C_2$. À $t = 0$, $\vec{v}_0$ a pour coordonnées $v_0 \cos\alpha$ et $v_0 \sin\alpha$, donc

$$v_x(t) = v_0 \cos\alpha \qquad v_y(t) = -g\,t + v_0 \sin\alpha$$

Comme $\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OM}}{\mathrm{d}t}$, on intègre encore : $x = v_0 \cos(\alpha)\, t + C_3$ et $y = -\frac{1}{2} g\, t^2 + v_0 \sin(\alpha)\, t + C_4$. À $t = 0$, le boulet est en $x = 0$ et $y = h$, donc $C_3 = 0$ et $C_4 = h$.

$$\boxed{x(t) = v_0 \cos(\alpha)\, t \text{ et } y(t) = -\frac{1}{2} g\, t^2 + v_0 \sin(\alpha)\, t + h}$$

PIÈGE
Oublier la constante h : à $t = 0$ le boulet n'est pas à l'origine du repère mais à la hauteur h au-dessus du sol.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : système, référentiel, bilan des forces, seconde loi, puis deux intégrations successives, chaque constante étant fixée par une condition initiale.

2.2 En utilisant les données numériques du lancer, déterminer le classement que l'athlète aurait obtenu aux Jeux Olympiques de Londres de 2012.

Données utiles $y = \frac{-g\,x^2}{2\,v_0^2 \cos^2(\alpha)} + \tan(\alpha)\,x + h$; $v_0 = 26\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $\alpha = 45^\circ$; $h = 3{,}0$ m ; $g = 9{,}8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$; tableau des résultats

Le boulet touche le sol quand $y = 0$: la longueur du lancer est la solution positive de

$$\frac{-g\,x^2}{2\,v_0^2 \cos^2(\alpha)} + \tan(\alpha)\,x + h = 0$$

Avec $\frac{g}{2\,v_0^2 \cos^2(\alpha)} = \frac{9{,}8}{2 \times 26^2 \times \cos^2(45^\circ)} = 1{,}45 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^{-1}}$ et $\tan(45^\circ) = 1$:

$$-1{,}45 \times 10^{-2}\,x^2 + x + 3{,}0 = 0$$

Discriminant : $\Delta = 1^2 + 4 \times 1{,}45 \times 10^{-2} \times 3{,}0 = 1{,}174$.

Solutions : $x = \frac{-1 \pm \sqrt{\Delta}}{2 \times (-1{,}45 \times 10^{-2})}$, soit $x_1 = -2{,}9$ m (à rejeter, le boulet part vers les x positifs) et $x_2 = 71{,}9$ m.

Le lancer mesure donc environ 72 m : il se place entre 72,37 m (10e) et 71,13 m (11e).

$$\boxed{x \approx 72 \text{ m : l'athlète aurait été classée 11e.}}$$

PIÈGE
Arrondir le coefficient de x^2 trop tôt : le classement se joue à moins d'un mètre. Garder les valeurs en mémoire dans la calculatrice et n'arrondir qu'à la fin.

COMPRENDRE
Sans la hauteur h, la portée serait $\frac{v_0^2}{g} = 69$ m.
Lâcher le boulet à 3,0 m du sol fait gagner près de 3 m.

À LA CALCULATRICE

deg CALCULS

$$\frac{9.8}{2 \times 26^2 \times \cos(45°)^2} \approx 0.01449704$$

$$1 + 4 \times 0.01449704142 \times 3.0 \approx 1.173964$$

$$\frac{-1 - \sqrt{1.173964497}}{2 \times (-0.01449704142)} \approx 71.85937$$

$$\frac{-1 + \sqrt{1.173964497}}{2 \times (-0.01449704142)} \approx -2.879775$$

2.3 Parmi les courbes E_{P1}, E_{P2} et E_{P3} de l'annexe, choisir en justifiant celle qui représente l'énergie potentielle de pesanteur du boulet entre $t = 0$ et l'instant où il touche le sol.

Données utiles $m = 4{,}0$ kg ; $g = 9{,}8$ m · s^{-2} ; $h = 3{,}0$ m ; $x_2 = 71{,}9$ m (2.2)

Avec l'origine des énergies potentielles au sol : $E_P = m\,g\,y$.

À $t = 0$: $E_P(0) = m\,g\,h = 4{,}0 \times 9{,}8 \times 3{,}0 = 1{,}2 \times 10^2$ J. La courbe E_{P3} , qui part d'environ 220 J, est éliminée.

Le boulet touche le sol à la date t_F telle que $x(t_F) = x_2$:

$$t_F = \frac{x_2}{v_0 \cos(\alpha)} = \frac{71{,}9}{26 \times \cos(45^\circ)} = 3{,}9 \text{ s.}$$

La courbe E_{P1} s'annule vers 3,1 s : elle est éliminée. La courbe E_{P2} part de 120 J et s'annule vers 3,9 s.

La courbe qui convient est E_{P2}.

COMPRENDRE

Vérification par le sommet : $y_{max} = h + \frac{(v_0 \sin\alpha)^2}{2g} = 20$ m, soit $E_P = 7{,}9 \times 10^2$ J. C'est bien le maximum de E_{P2}.

À LA CALCULATRICE

deg CALCULS

$$4.0 \times 9.8 \times 3.0 \approx 117.6$$

$$\frac{71.86}{26 \times \cos(45°)} \approx 3.908669$$

2.4 En détaillant la démarche, représenter sur le graphe de l'annexe les courbes des énergies cinétique E_c et mécanique E_m du boulet entre $t = 0$ et l'instant où il touche le sol.

Données utiles $m = 4{,}0$ kg ; $v_0 = 26$ m · s^{-1} ; $E_P(0) = 118$ J et $t_F = 3{,}9$ s (2.3)

L'action de l'air est négligée : le boulet n'est soumis qu'à son poids, force conservative, donc l'énergie mécanique $E_m = E_c + E_P$ se conserve.

À $t = 0$: $E_c(0) = \frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} \times 4{,}0 \times 26^2 = 1{,}35 \times 10^3$ J, d'où $E_m = E_c(0) + E_P(0) = 1352 + 118 = 1{,}47 \times 10^3$ J, soit $1{,}5 \times 10^3$ J avec deux chiffres significatifs.

Courbe E_m : segment horizontal à 1470 J, de $t = 0$ à $t_F = 3{,}9$ s.

Courbe E_c : à chaque instant $E_c = E_m - E_P$, avec E_P lue sur E_{P2}. Trois points suffisent à la placer :

- $t = 0$: $E_c = 1{,}35 \times 10^3$ J ;
- sommet ($t \approx 1{,}9$ s, $E_P \approx 790$ J) : $E_c \approx 1470 - 790 = 6{,}8 \times 10^2$ J, valeur minimale ;
- sol ($t_F = 3{,}9$ s, $E_P = 0$) : $E_c = E_m = 1{,}47 \times 10^3$ J.

On relie ces points par un arc de parabole, symétrique de E_{P2} : quand E_P augmente, E_c diminue d'autant.

$E_m \approx 1{,}5 \times 10^3$ J constante ; $E_c = E_m - E_P$ passe de $1{,}35 \times 10^3$ J à un minimum de $6{,}8 \times 10^2$ J, puis remonte à $1{,}47 \times 10^3$ J au sol.

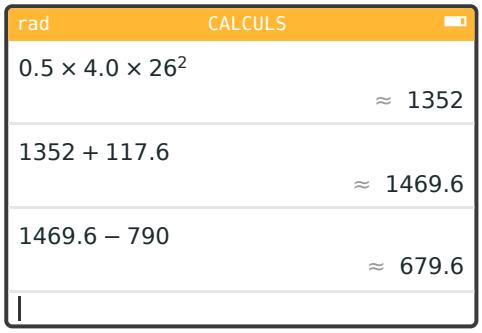
PIÈGE

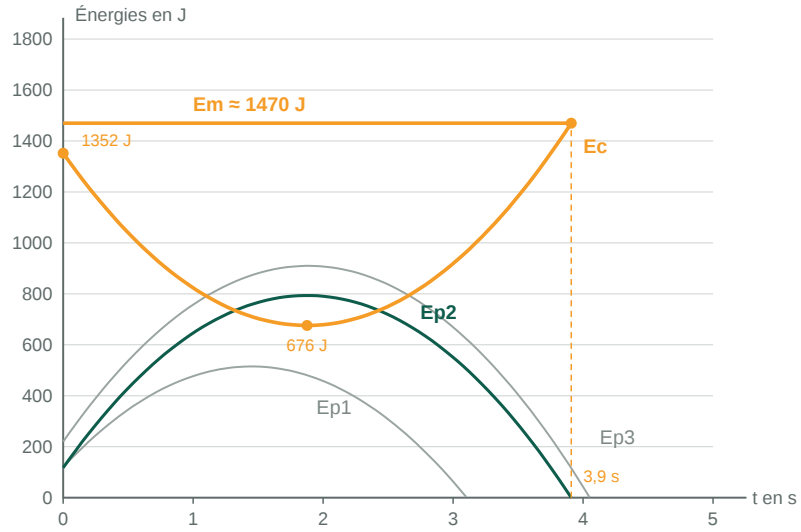
Faire descendre E_c jusqu'à zéro au sommet. Le boulet y garde sa vitesse horizontale $v_0 \cos\alpha$: $E_c = \frac{1}{2} m (v_0 \cos\alpha)^2 = 676$ J, en accord avec la lecture graphique.

COMPRENDRE

Au sol, E_c dépasse sa valeur initiale : le boulet arrive plus bas que son point de départ et a converti ses 118 J d'énergie potentielle initiale en énergie cinétique.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Annexe complétée : E_m et E_c (en orange) tracées à partir de la courbe E_{P2}

3.1.1 a. Qu'est-ce qui est commun à tous les acides α-aminés ? b. Indiquer, en justifiant, ceux des acides α-aminés cités qui présentent des énantiomères. c. Représenter en Cram les deux énantiomères de la méthionine.

a. Tous possèdent un groupe carboxyle $-COOH$ et un groupe amino $-NH_2$ portés par le même atome de carbone, appelé carbone α.

b. Une molécule qui possède un seul atome de carbone asymétrique (lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents) est chirale : elle existe sous la forme de deux énantiomères.

- Glycine : le carbone α porte deux atomes H, il n'est pas asymétrique. Pas d'énantiomères.
- Arginine et méthionine : le carbone α est lié à H, $-NH_2$, $-COOH$ et à une chaîne carbonée, quatre groupes différents. Il est asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

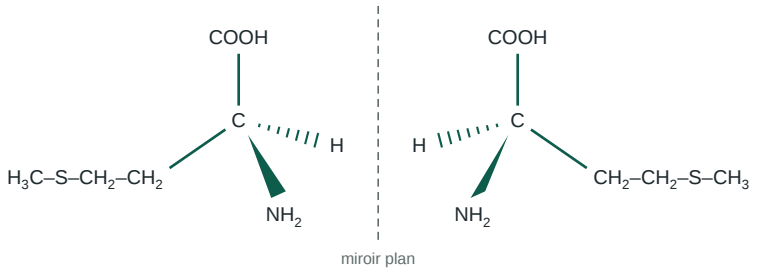
c. Voir la figure : les deux molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.

L'arginine et la méthionine présentent des énantiomères ; la glycine n'en présente pas.

PIÈGE
En formule topologique, les H portés par les carbones ne sont pas dessinés. Les rétablir avant de chercher un carbone asymétrique : le carbone α porte un H.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram figuraient au programme de Terminale S ; ils ne sont plus au programme actuel de la spécialité.

MÉTHODE
Pour dessiner l'énantiomère en Cram : tracer l'image dans un miroir, ou bien échanger deux des quatre groupes portés par le carbone asymétrique.



3.1.1 · Les deux énantiomères de la méthionine en représentation de Cram : coin plein vers l'avant, hachures vers l'arrière

3.1.2 Déterminer la catégorie de la réaction de déshydratation de la créatine.

Un seul réactif, la créatine, donne deux produits : la créatinine et une petite molécule, l'eau. Des atomes sont retirés à la molécule de départ sans être remplacés.

La déshydratation de la créatine est une réaction d'élimination.

COMPRENDRE
Trois catégories à reconnaître au bilan : substitution (deux réactifs, deux produits, un groupe en remplace un autre), addition (deux réactifs, un produit), élimination (un réactif, deux produits).

3.1.3 Déterminer la formule brute de la créatinine.

On compte les atomes sur la formule topologique de la créatinine, en rétablissant les H portés par les carbones :

- carbone : $C{=}NH$, $C{=}O$, CH_2 du cycle et CH_3 porté par l'azote, soit 4 C ;
- hydrogène : $3 + 2$ sur les carbones, $1 + 1$ sur les azotes, soit 7 H ;
- azote : 3 N ; oxygène : 1 O.

Vérification : créatine $C_4H_9N_3O_2$ moins H_2O.

Formule brute de la créatinine : $C_4H_7N_3O$

PIÈGE
Oublier le groupe méthyle : le trait qui part de l'azote du cycle et ne mène à aucune lettre représente un CH_3.

3.2.1 Déduire des résultats du dosage si le taux de créatinine dans le sang de l'athlète est dans l'encadrement attendu ou non.

Données utiles $A_1 = 0{,}00$; $A_2 = 0{,}71$; $A_3 = 0{,}62$; $C = 100\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; valeurs attendues chez la femme : 4 à $12\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_4H_7N_3O$ (3.1.3) ; masses molaires atomiques

Le tube 1, sans créatinine, sert de blanc ($A_1 = 0$). L'absorbance est proportionnelle à la concentration en créatinine : $A = k\,C$. Les tubes 2 et 3 sont préparés avec les mêmes volumes, donc avec le même k :

$\dfrac{A_2}{C_2} = \dfrac{A_3}{C}$, soit $C_2 = C \times \dfrac{A_2}{A_3} = 100 \times \dfrac{0{,}71}{0{,}62} = 1{,}1 \times 10^2\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse molaire : $M = 4 \times 12 + 7 \times 1 + 3 \times 14 + 16 = 113\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

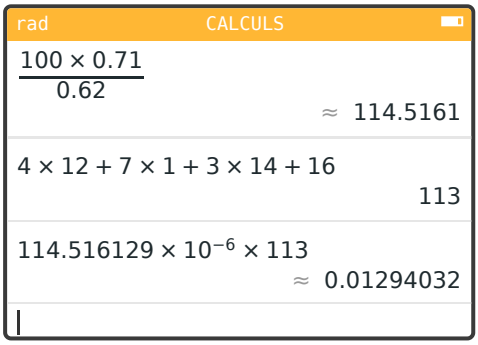
Concentration en masse : $t = C_2 \times M = 1{,}145 \times 10^{-4} \times 113 = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t = 13\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, supérieur à $12\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: le taux de créatinine de l'athlète est légèrement au-dessus de l'encadrement attendu.

PIÈGE
Comparer directement $115\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $12\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut passer en concentration en masse, avec deux conversions : µmol en mol, puis g en mg.

COMPRENDRE
Un seul étalon suffit ici parce que l'énoncé affirme la proportionnalité (loi de Beer-Lambert) et que le blanc donne $A = 0$: la droite d'étalonnage passe par l'origine.

À LA CALCULATRICE



3.2.2 Proposer une cause possible d'un taux anormalement élevé de créatinine dans le sang de l'athlète.

D'après le texte, le taux de créatinine dépend de la masse musculaire, et la créatinine provient de la déshydratation de la créatine dans le muscle en activité. Une lanceuse de marteau a une masse musculaire importante et s'entraîne intensément : elle transforme davantage de créatine en créatinine.

Cause possible : la forte masse musculaire de l'athlète (ou un apport supplémentaire de créatine par l'alimentation).

COMPRENDRE
Autre réponse recevable : des reins qui filtrent mal laissent la créatinine s'accumuler dans le sang. C'est pour cela que ce dosage sert en médecine à contrôler le fonctionnement rénal.

étude d'un sondeur

Bac S 2015 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

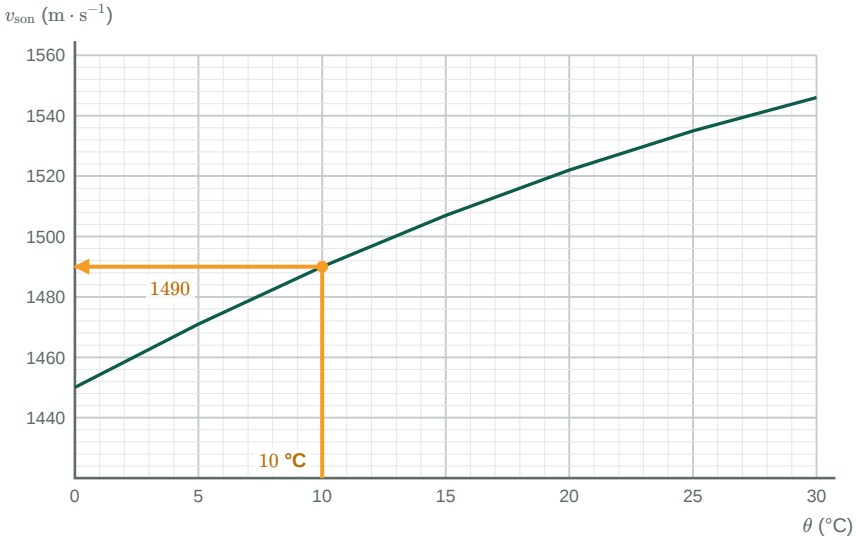
1 Justifier l'importance d'un capteur de température dans un sondeur, puis choisir la vitesse de propagation du son dans l'eau parmi 1470, 1525 et 1490 $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

Données utiles $S = 35$ ‰ ; $\theta = 10\ ^\circ\mathrm{C}$; courbes du modèle de Lovett

Le sondeur calcule une distance à partir d'une durée de parcours : il lui faut la vitesse du son dans l'eau. Or, d'après le graphique, cette vitesse augmente nettement avec la température (d'environ 1450 à 1545 $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$ entre 0 et 30 °C pour $S = 35$ ‰). Sans mesure de θ, la profondeur affichée serait fausse.

Lecture sur la courbe $S = 35$ ‰ (trait plein), à l'abscisse $\theta = 10\ ^\circ\mathrm{C}$:

$$v_{\text{son}} = 1490\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$



1 · Courbe $S = 35$ ‰ du sujet, avec la lecture à 10 °C

PIÈGE
Lire sur la mauvaise courbe. La salinité de 35 ‰ correspond au trait plein, la courbe la plus haute ; celle en tirets ($S = 30$ ‰) passe plus bas à 10 °C.

MÉTHODE
Lecture graphique : partir de l'abscisse, monter jusqu'à la bonne courbe, puis rejoindre l'axe vertical. Entre deux graduations, comparer aux valeurs proposées : seule 1490 convient.

2 À l'aide du document sur la réflexion des ondes acoustiques, dire si le sondeur est plus performant pour détecter un thon ou une sardine, placés à la même distance et perpendiculaires à la verticale de la sonde.

Données utiles $f = 83$ kHz ; $v_{son} = 1490\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Q1) ; sardine : 10 cm ; thon : 1 m

Le document compare la taille du poisson à la longueur d'onde λ de l'onde ultrasonore :

$$\lambda = \frac{v_{son}}{f} = \frac{1490}{83 \times 10^3} = 1{,}8 \times 10^{-2}\ \text{m} = 1{,}8\ \text{cm}$$

La sardine (10 cm, soit environ $6\,\lambda$) et le thon (1 m, soit environ $56\,\lambda$) sont tous deux plus grands que λ : dans les deux cas la réflexion est directionnelle, et l'écho revient vers la sonde puisque le poisson est perpendiculaire à la verticale. Le sondeur détecte donc les deux poissons.

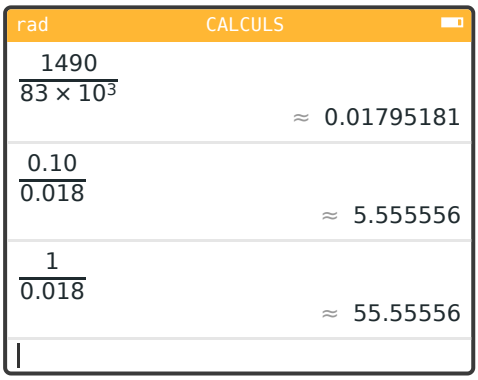
Le document ne permet pas de les départager strictement. La condition « taille grande devant λ » est toutefois bien mieux remplie par le thon, qui offre aussi une surface réfléchissante plus étendue.

$\lambda = 1{,}8$ cm : réflexion directionnelle pour les deux poissons, détection plus favorable pour le thon.

PIÈGE
Oublier de convertir les kilohertz en hertz, ou répondre sans calculer λ : la justification attendue est la comparaison chiffrée entre la taille des poissons et la longueur d'onde.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la fréquence $f = 83$ kHz, donnée la moins précise. La même règle s'applique aux calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



3 Déterminer la profondeur d du poisson si la durée entre l'émission du signal et la réception de l'écho vaut 32 ms.

Données utiles $\Delta t = 32$ ms ; $v_{son} = 1490\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Q1)

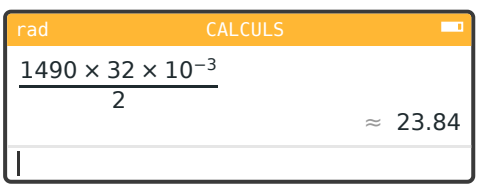
Entre l'émission et la réception, l'onde fait un aller-retour : elle parcourt $2d$ pendant Δt.

$$v_{son} = \frac{2d}{\Delta t} \quad \text{donc} \quad d = \frac{v_{son} \times \Delta t}{2} = \frac{1490 \times 32 \times 10^{-3}}{2}$$

$d = 24$ m

PIÈGE
Oublier le facteur 2 de l'aller-retour (on trouverait 48 m) ou laisser Δt en millisecondes.

À LA CALCULATRICE



4 Justifier la forme en « accent circonflexe » du signal affiché quand le poisson traverse horizontalement, à vitesse constante, le cône de détection.

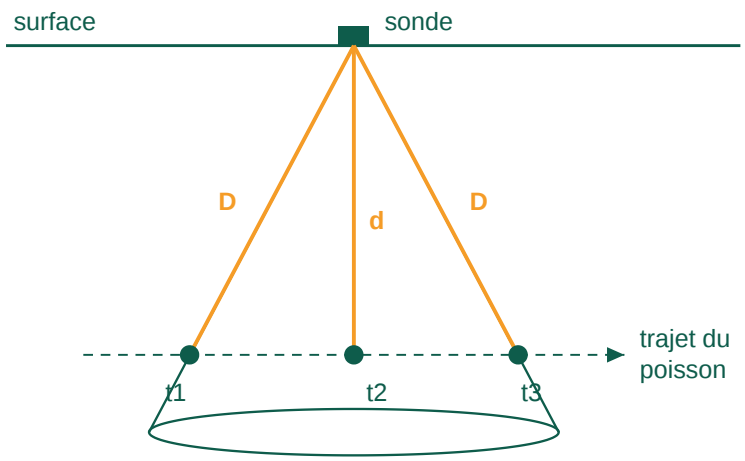
Le sondeur ne connaît pas la direction de l'écho : il mesure seulement la durée Δt et affiche la distance sonde-poisson $\frac{v_{\text{son}}\,\Delta t}{2}$ comme une profondeur.

Le poisson nage à profondeur constante d. À l'entrée du cône (t_1) et à la sortie (t_3), il est sur le bord : le trajet oblique D est plus long que d, l'écho met plus de temps à revenir et le point s'affiche plus bas. À la verticale de la sonde (t_2), la distance est minimale, égale à d : le point est le plus haut.

Comme les mesures successives défilent vers la gauche, la trace descend-monte-descend de façon symétrique.

Distance sonde-poisson : $D > d$ aux bords du cône, minimale (d) à la verticale, d'où un tracé en accent circonflexe.

COMPRENDRE
La vraie profondeur du poisson se lit au sommet de l'accent, là où le trajet de l'onde est vertical. Ailleurs, l'écran surestime la profondeur.



4 · Le trajet de l'onde est plus long aux bords du cône qu'à la verticale

5 Quelle plage de mesure permet de déterminer la position du poisson avec la meilleure précision ? Justifier.

Données utiles plages : 0 à 50 m ou 0 à 100 m ; 160 pixels verticaux ; incertitude : 1 pixel ; $d = 24$ m (Q3)

La hauteur de l'écran (160 pixels) représente toute la plage choisie. Un pixel, qui est l'incertitude de lecture, correspond donc à :

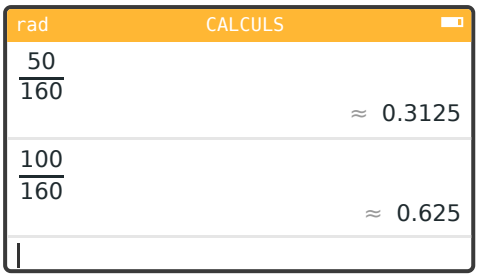
- plage 0 à 50 m : $\frac{50}{160} = 0{,}31$ m ;
- plage 0 à 100 m : $\frac{100}{160} = 0{,}63$ m.

Le poisson est à 24 m (Q3) : il reste visible sur la plage 0 à 50 m, qui donne une incertitude deux fois plus petite.

Plage 0 à 50 m : incertitude d'environ 0,3 m sur la profondeur, contre 0,6 m avec la plage 0 à 100 m.

MÉTHODE
Choisir un calibre : prendre le plus petit qui contient encore la valeur mesurée. Ici 24 m est inférieur à 50 m ; un poisson à 70 m imposerait la plage 0 à 100 m.

À LA CALCULATRICE



6 À quel(s) instant(s) une mesure fondée sur l'effet Doppler permet-elle d'évaluer la vitesse de déplacement du poisson ? Justifier.

Données utiles $|\Delta f| = \dfrac{2v\cos\alpha}{c} \times f$; α : angle entre la direction de déplacement du poisson et la direction de propagation de l'onde

La vitesse du poisson se déduit du décalage de fréquence : $v = \dfrac{c\,|\Delta f|}{2f\cos\alpha}$. Il faut donc un décalage $|\Delta f|$ mesurable, c'est-à-dire $\cos\alpha \neq 0$.

- À l'instant t_2, le poisson est à la verticale de la sonde : son déplacement horizontal est perpendiculaire à la direction de l'onde, $\alpha = 90^\circ$ et $\cos\alpha = 0$. Alors $|\Delta f| = 0$: aucune mesure de v n'est possible.
- Aux instants t_1 et t_3, le trajet de l'onde est oblique : $\alpha \neq 90^\circ$, donc $|\Delta f| \neq 0$. Le poisson se rapproche de la sonde en t_1 et s'en éloigne en t_3.

Mesure possible aux instants t_1 et t_3 (poisson hors de la verticale), impossible à t_2 où $|\Delta f| = 0$.

PIÈGE
Répondre « à t_2 » parce que l'écho y est le plus intense. Un écho fort ne suffit pas : sans variation de la distance sonde-poisson, la fréquence ne change pas.

COMPRENDRE
L'effet Doppler ne détecte que la composante de la vitesse dirigée vers la sonde ou à l'opposé. C'est aux bords du cône que cette composante est la plus grande, donc le décalage le plus facile à mesurer.

Composition d'un médicament

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

1.1 Choisir, parmi les propositions A, B et C du protocole, celle qui permet la synthèse de l'acide benzoïque. Justifier.

Chauffer accélère la transformation : la température est un facteur cinétique.

Avec le réfrigérant du montage à reflux, les vapeurs se condensent et retombent dans le ballon : aucune perte de matière.

- Proposition B : ballon chauffé sans réfrigérant, des réactifs et des produits s'échappent sous forme de vapeur.
- Proposition C : la distillation sert à séparer les constituants d'un mélange, elle ferait sortir des espèces du milieu réactionnel.

Proposition **A** : chauffage à reflux, on chauffe sans perdre de matière.

PIÈGE
Répondre « A » sans donner les deux rôles du montage : chauffer pour accélérer, condenser les vapeurs pour ne rien perdre. La justification rapporte l'essentiel des points.

1.2 Montrer que les ions permanganate constituent le réactif limitant de la première étape de la synthèse.

Données utiles $V = 2{,}0$ mL d'alcool benzylique ; $\rho = 1{,}04\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M(\text{alcool}) = 108\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $m(\text{KMnO}_4) = 2{,}0$ g ; $M(\text{KMnO}_4) = 158\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantités de matière initiales :

$$n_1 = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{1{,}04 \times 2{,}0}{108} = 1{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_2 = n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{KMnO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{2{,}0}{158} = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

D'après l'équation, 3 mol d'alcool réagissent avec 4 mol d'ions permanganate. On compare donc les quantités divisées par les nombres stœchiométriques :

$\frac{n_1}{3} = 6{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ $\qquad$ $\frac{n_2}{4} = 3{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$

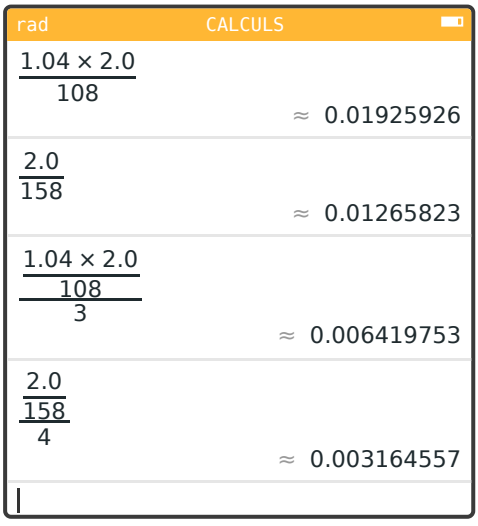
$\frac{n_2}{4} < \frac{n_1}{3}$: les ions permanganate MnO_4^- sont le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer directement n_1 et n_2. Ici la conclusion serait la même par hasard, mais le raisonnement est faux : il faut diviser chaque quantité par son nombre stœchiométrique.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme le volume 2,0 mL et la masse 2,0 g, les données les moins précises. Les rapports sont calculés avec les valeurs non arrondies.

MÉTHODE
Pour $a\,\text{A} + b\,\text{B} \rightarrow \ldots$, calculer $n(\text{A})/a$ et $n(\text{B})/b$: le plus petit rapport désigne le réactif limitant et donne l'avancement maximal.

À LA CALCULATRICE



1.3 En analysant l'équation de la réaction de la première étape, justifier la nécessité de la première filtration.

L'équation montre qu'il se forme du dioxyde de manganèse $MnO_2\,(s)$: c'est un solide, alors que les ions benzoate $C_6H_5CO_2{}^-\,(aq)$ recherchés restent dissous.

La filtration élimine le solide MnO_2 ; les ions benzoate sont recueillis dans le filtrat.

COMPRENDRE
Sans cette filtration, le solide MnO_2 se retrouverait mêlé aux cristaux d'acide benzoïque formés ensuite, et le produit serait impur.

1.4 Écrire l'équation de la réaction intervenant lors de l'ajout d'acide chlorhydrique.

L'ion benzoate est la base du couple $C_6H_5CO_2H\,/\,C_6H_5CO_2{}^-$; l'ion oxonium est l'acide du couple $H_3O^+\,/\,H_2O$. La base capte l'ion H^+ cédé par l'acide :

$$C_6H_5CO_2{}^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow C_6H_5CO_2H\,(s) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau froide : il apparaît sous forme de cristaux, d'où l'état (s). Les ions HO^- du filtrat réagissent aussi : $HO^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\,H_2O$.

1.5 Pourquoi rince-t-on plusieurs fois les cristaux à l'eau froide ? Pourquoi les met-on à l'étuve ? Quand pourront-ils en être sortis ? Justifier.

Données utiles solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : $1{,}7\ g\cdot L^{-1}$ à 0 °C ; $2{,}9\ g\cdot L^{-1}$ à 20 °C

Rinçage. Les cristaux sont imprégnés de la solution, qui contient des espèces solubles dans l'eau (ions, acide chlorhydrique en excès) : le rinçage les entraîne. L'eau est très froide et en petite quantité, car l'acide benzoïque y est moins soluble ($1{,}7\ g\cdot L^{-1}$ à 0 °C contre $2{,}9\ g\cdot L^{-1}$ à 20 °C) : on limite la perte de produit par dissolution.

Étuve. Elle sert à sécher les cristaux, c'est-à-dire à évaporer l'eau qui les mouille.

Sortie de l'étuve. On pèse les cristaux à intervalles réguliers : ils sont secs lorsque leur masse ne varie plus entre deux pesées.

Rincer pour éliminer les impuretés solubles, à froid pour perdre peu de produit ; sécher à l'étuve jusqu'à masse constante.

PIÈGE
Écrire seulement « pour laver » ou « pour sécher ». Trois réponses justifiées sont attendues, et la donnée de solubilité doit être citée pour expliquer le choix de l'eau froide.

1.6 Analyser les spectres IR du produit brut et de l'alcool benzylique, puis conclure.

Données utiles O–H hydroxyle : 3200-3400 $\mathrm{cm^{-1}}$, large, forte ; O–H carboxyle : 2500-3200 $\mathrm{cm^{-1}}$, large ; C=O : 1650-1750 $\mathrm{cm^{-1}}$, fine, forte

Spectre de l'alcool benzylique. Bande large et forte vers 3300 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison O–H d'un groupe hydroxyle. Aucune bande fine et forte entre 1650 et 1750 $\mathrm{cm^{-1}}$: pas de liaison C=O.

Spectre du produit brut.

- Bande fine et forte vers 1700 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison C=O.
- Bande large entre 2500 et 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison O–H d'un groupe carboxyle.
- La bande large et forte du groupe hydroxyle (3200-3400 $\mathrm{cm^{-1}}$) n'apparaît plus.

Le produit possède donc un groupe carboxyle $-\mathrm{CO_2H}$, comme l'acide benzoïque, et ne contient pas d'alcool benzylique en quantité décelable.

Le produit brut est bien de l'acide benzoïque ; le spectre ne révèle pas de trace d'alcool benzylique.

PIÈGE
Confondre les deux bandes O–H. Celle du groupe carboxyle est décalée vers les petits nombres d'onde (2500-3200 $\mathrm{cm^{-1}}$) et recouvre les bandes C–H.

MÉTHODE
Pour suivre une synthèse en IR : repérer la bande qui apparaît (ici C=O), celle qui disparaît (O–H hydroxyle), et citer chaque fois le nombre d'onde lu et l'intervalle de la table.

2.1 Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur le graphe du titrage conductimétrique.

Données utiles conductivités molaires ioniques en $\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $\lambda(\mathrm{C_6H_5CO_2^-}) = 3{,}23$; $\lambda(\mathrm{HO^-}) = 19{,}9$; $\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5{,}01$

La conductivité dépend des ions présents ; l'acide benzoïque, molécule non chargée, n'y contribue pas.

Avant l'équivalence. Les ions $\mathrm{HO^-}$ versés sont consommés. Chaque ion $\mathrm{HO^-}$ versé fait apparaître un ion $\mathrm{C_6H_5CO_2^-}$ et s'accompagne d'un ion spectateur $\mathrm{Na^+}$: les concentrations de ces deux ions augmentent, σ augmente.

Après l'équivalence. Il n'y a plus d'acide à titrer : les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{HO^-}$ versés s'accumulent, la quantité d'ions $\mathrm{C_6H_5CO_2^-}$ ne varie plus.

Comme $\lambda(\mathrm{HO^-}) = 19{,}9$ est bien supérieure à $\lambda(\mathrm{C_6H_5CO_2^-}) = 3{,}23$, la conductivité augmente plus vite après l'équivalence.

La rupture de pente repère l'équivalence : avant, l'ion $\mathrm{HO^-}$ est remplacé par $\mathrm{C_6H_5CO_2^-}$, peu conducteur ; après, $\mathrm{HO^-}$, très conducteur, s'accumule.

PIÈGE
Oublier l'ion spectateur $\mathrm{Na^+}$: il ne réagit pas mais il conduit le courant, et sa concentration augmente pendant tout le titrage.

MÉTHODE
Pour chaque partie du graphe, lister les ions dont la quantité augmente, diminue ou reste constante, puis comparer leurs conductivités molaires ioniques λ.

2.2 Que peut-on dire de la pureté du produit brut obtenu ? Une réponse quantitative est attendue. Est-ce en accord avec l'analyse des spectres IR ?

Données utiles $m_{\text{brut}} = 0{,}12$ g ; $C_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = 122\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'équivalence est repérée par la rupture de pente : $V_E = 9{,}8$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\,V_E$$

Masse d'acide benzoïque dans l'échantillon :

$$m = C_B\,V_E\,M = 0{,}10 \times 9{,}8 \times 10^{-3} \times 122 = 0{,}12\ \text{g}$$

Cette masse est égale à la masse de produit brut dissoute : $\dfrac{m}{m_{\text{brut}}} = \dfrac{0{,}12}{0{,}12} = 1{,}0$.

Le produit brut est de l'acide benzoïque pratiquement pur (pureté voisine de 100 %), en accord avec les spectres IR, qui ne montrent pas d'alcool benzylique.

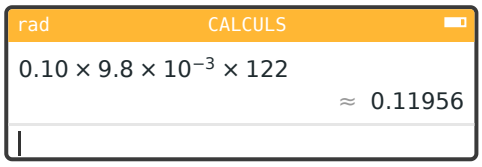
PIÈGE

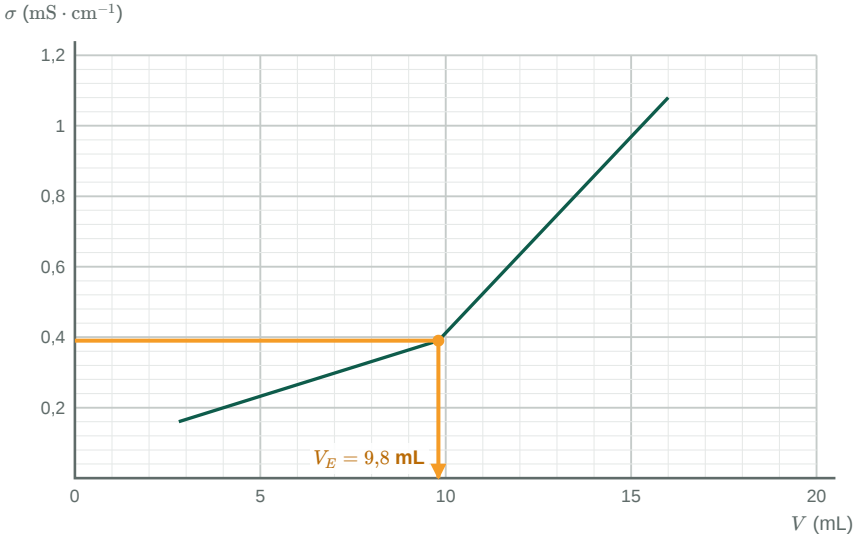
Laisser V_E en mL dans le calcul : on trouverait 120 g. Convertir en litres, $9{,}8\ \text{mL} = 9{,}8 \times 10^{-3}$ L.

COMPRENDRE

Avec deux chiffres significatifs, on ne peut pas distinguer 98 % de 100 % : la conclusion honnête est « pur à la précision des mesures ».

À LA CALCULATRICE





2.2 · Graphe du sujet : la rupture de pente donne le volume à l'équivalence

3 Le Rhinamide contient 200 mg d'acide benzoïque pour 100 mL de solution ; ses excipients comprennent de l'eau purifiée et de l'éthanol. Pourquoi le laboratoire utilise-t-il ce mélange ?

Données utiles solubilité dans l'eau : $1{,}7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0 °C, $2{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20 °C ; solubilité dans l'éthanol : bonne

Concentration en masse de l'acide benzoïque dans le médicament :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{0{,}200}{0{,}100} = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette valeur est proche de la solubilité dans l'eau à 20 °C ($2{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et dépasse celle à 0 °C ($1{,}7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) : dans l'eau seule, l'acide benzoïque se dissoudrait difficilement et pourrait cristalliser si le flacon est conservé au froid.

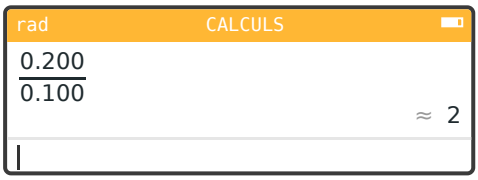
L'acide benzoïque est très soluble dans l'éthanol.

L'éthanol ajouté à l'eau augmente la solubilité de l'acide benzoïque : les 200 mg restent entièrement dissous dans les 100 mL, quelle que soit la température de conservation.

COMPRENDRE

Une question « à votre avis » se traite comme une autre : un calcul simple confronté aux données de l'énoncé vaut mieux qu'une réponse générale sur l'éthanol.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Analyse d'une eau minérale

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

1 Justifier l'affirmation des données : si le pH d'une eau est inférieur à 8,2, elle contient pratiquement uniquement des ions HCO_3^- comme base et pratiquement pas d'ions carbonate CO_3^{2-}.

Données utiles CO_2,H_2O / HCO_3^- : $pK_{a1} = 6{,}4$; HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK_{a2} = 10{,}3$; diagramme de distribution

Lecture du diagramme de distribution : pour $pH < 8{,}2$, la courbe de CO_3^{2-} est confondue avec l'axe des abscisses. Son pourcentage est pratiquement nul.

Justification par le pK_a : pour le couple HCO_3^- / CO_3^{2-},

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{donc} \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{pH - pK_{a2}}$$

À $pH = 8{,}2$: $10^{8{,}2-10{,}3} = 10^{-2{,}1} \approx 8 \times 10^{-3}$. En dessous de 8,2, il y a donc moins d'un ion carbonate pour cent ions hydrogénocarbonate.

Les espèces présentes sont alors HCO_3^- et CO_2,H_2O. Or CO_2,H_2O est l'acide du couple CO_2,H_2O / HCO_3^- : ce n'est pas une base.

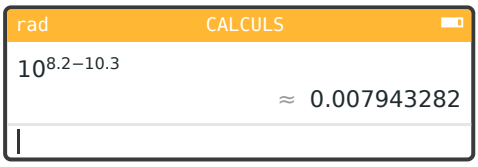
> Pour $pH < 8{,}2$, la seule base présente en quantité notable est HCO_3^- : l'affirmation est justifiée.

PIÈGE
Écrire que l'eau ne contient « que » des ions HCO_3^- : vers $pH = 6{,}4$, la moitié est sous forme CO_2,H_2O. L'affirmation porte sur les bases, pas sur toutes les espèces carbonées.

COMPRENDRE
La valeur 8,2 est le début de la zone de virage de la phénolphtaléine : en dessous, elle est déjà incolore. Le titrage du TA ne demande alors aucun acide, il ne reste que le TAC à mesurer.

MÉTHODE
Une espèce est négligeable devant sa conjuguée dès que le pH s'écarte de plus de 2 unités du pK_a : le rapport des concentrations est alors inférieur à $1/100$.

À LA CALCULATRICE



2 Écrire l'équation de la réaction du titrage et justifier le choix du vert de bromocrésol rhodamine comme indicateur coloré. Problème : quelle est l'eau minérale analysée ? Satisfait-elle au critère de potabilité imposé à l'eau du robinet ?

Données utiles zone de virage du vert de bromocrésol rhodamine : 3,8 - 5,4 ; courbe $pH = f(V_A)$; $V = 50{,}0$ mL ; $C_A = 0{,}0200$ mol · L^{-1} ; $M = 61{,}0$ g · mol^{-1} ; 1 °f équivaut à 12,2 mg · L^{-1} de HCO_3^- ; eau potable : TAC < 50 °f ; tableau des eaux (précision 5 %)

Question 2. La base HCO_3^- de l'eau réagit avec l'acide H_3O^+ apporté par l'acide chlorhydrique (couples CO_2,H_2O / HCO_3^- et H_3O^+ / H_2O) :

$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow CO_2,H_2O\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Choix de l'indicateur : un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur la courbe, la méthode des tangentes parallèles donne le point d'équivalence E : $V_E = 15{,}0$ mL et $pH_E \approx 4{,}5$.

Or $3{,}8 < 4{,}5 < 5{,}4$: pH_E est dans la zone de virage du vert de bromocrésol rhodamine. Le passage du bleu (forme basique) au jaune (forme acide) repère donc l'équivalence.

> $HCO_3^- + H_3O^+ \longrightarrow CO_2,H_2O + H_2O$; $pH_E \approx 4{,}5$ appartient à la zone 3,8 - 5,4 : l'indicateur est adapté.

Problème. *Concentration en ions hydrogénocarbonate.* À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $n(HCO_3^-) = n_E(H_3O^+)$, soit $[HCO_3^-] \times V = C_A \times V_E$.

PIÈGE
Lire le TAC directement comme $V_E = 15{,}0$ mL : la définition porte sur 100,0 mL d'eau, le technicien n'en a titré que 50,0 mL. Autre erreur : choisir l'indicateur d'après le pH initial au lieu du pH à l'équivalence.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_A, V_E, V et M. Le pH à l'équivalence est acide car la solution contient alors CO_2,H_2O, un acide faible.

MÉTHODE
Résolution de problème : 1) exploiter l'équivalence pour obtenir la concentration ; 2) la convertir dans l'unité du tableau ; 3) comparer en tenant compte de la précision annoncée ; 4) calculer le TAC par deux chemins et conclure.

$$[\mathrm{HCO_3^-}] = \frac{C_A \times V_E}{V} = \frac{0{,}0200 \times 15{,}0}{50{,}0} = 6{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Concentration en masse :

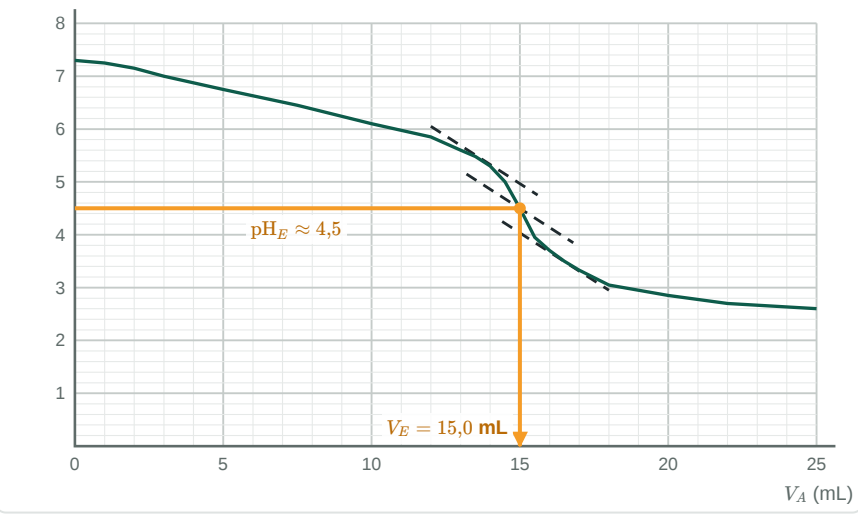
$t = [\mathrm{HCO_3^-}] \times M = 6{,}00 \times 10^{-3} \times 61{,}0 = 0{,}366\ \mathrm{g \cdot L^{-1}} = 366\ \mathrm{mg \cdot L^{-1}}$

Identification de l'eau. Les valeurs du tableau sont données à 5 % près. Pour Évian : $357 \times 0{,}95 = 339$ et $357 \times 1{,}05 = 375$, soit un intervalle de 339 à 375 $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$, qui contient 366. Pour Contrex, l'intervalle va de 383 à 423 $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$: il ne contient pas 366. Courmayeur (168) et Volvic (65,3) sont bien trop faibles.

Critère de potabilité. Le TAC est le volume d'acide, en mL, nécessaire pour 100,0 mL d'eau. Il a fallu 15,0 mL pour 50,0 mL ; pour un volume double il en faudrait $2 \times 15{,}0 = 30{,}0$ mL : TAC $= 30{,}0\ ^\circ\mathrm{f}$.

Contrôle : $\frac{366}{12{,}2} = 30{,}0\ ^\circ\mathrm{f}$. Les deux démarches concordent, et $30{,}0 < 50$.

Problème : l'eau analysée est l'eau d'**Évian** ($366\ \mathrm{mg \cdot L^{-1}}$ d'ions $\mathrm{HCO_3^-}$) ; son TAC vaut $30{,}0\ ^\circ\mathrm{f} < 50\ ^\circ\mathrm{f}$: elle satisfait au critère de potabilité.



2 · Courbe de titrage du sujet : tangentes parallèles et point d'équivalence E

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.0200 \times 15.0}{50.0} \approx 0.006$$

$$6.00 \times 10^{-3} \times 61.0 \approx 0.366$$

$$357 \times 0.95 \approx 339.15$$

$$357 \times 1.05 \approx 374.85$$

$$403 \times 0.95 \approx 382.85$$

$$403 \times 1.05 \approx 423.15$$

$$\frac{366}{12.2} \approx 30$$