BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

SESSION 2015

PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

Durée de l'épreuve : 3 heures 30
Coefficient : 6

L'usage de la calculatrice est autorisé

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré

Obligatoire

Le sujet comporte trois exercices présentés sur 11 pages numérotées de 1/11 à 11/11 y compris celle-ci.

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

La page d'annexe 11 EST À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE même si elle n'a pas été complétée.

EXERCICE I. L'HÉLIANTHINE, INDICATEUR COLORÉ (5 points)

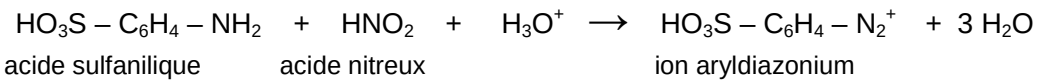
L'hélianthine, aussi appelée méthyl-orange, est un indicateur coloré de pH couramment utilisé pour la réalisation de titrages acidobasiques.

Son nom provient de la famille de fleurs « héliante » (du grec *helios* = soleil et *anthos* = fleurs) dont les couleurs s'étendent du rouge au jaune.

Partie A : Première étape de la synthèse de l'hélianthine

La synthèse de l'hélianthine comporte deux étapes :
- une réaction de diazotation de l'acide sulfanilique,
- une réaction de copulation sur la N,N-diméthylaniline.

La première étape est une réaction de diazotation entre l'acide sulfanilique et l'acide nitreux dont l'équation est la suivante :



Le protocole de cette étape est décrit ci-dessous :

o <u>Préparation de la solution d'acide sulfanilique</u>
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1,0 g d'acide sulfanilique pur sous forme solide. Ajouter 20 mL d'eau.
- Refroidir cette solution dans un bain eau-glace et mettre sous agitation durant 5 minutes.

o <u>Préparation de l'acide nitreux</u>
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 10 mL d'une solution aqueuse de nitrite de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $NO_2^-{}_{(aq)}$) de concentration molaire égale à 2,0 mol.L^{-1} et refroidir cette solution dans un bain eau - glace.
- Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$) de concentration molaire égale à 2,0 mol.L^{-1}.

o <u>Diazotation</u>
- Ajouter la solution précédente goutte à goutte à la solution d'acide sulfanilique.

1. Choisir parmi les trois termes suivants celui qui qualifie l'étape de préparation de la solution d'acide sulfanilique : addition, dissolution, dilution.

2. L'acide nitreux est instable. Il est donc préparé à froid et juste avant utilisation par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium.

2.1. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler la solution de nitrite de sodium ?

2.2. Parmi la verrerie proposée ci-dessous, laquelle semble la plus adéquate pour mesurer le volume de 20 mL de la solution d'acide chlorhydrique ?

«bécher 100 mL» ; «pipette jaugée 20 mL» ; «éprouvette graduée 25 mL» ; «fiole jaugée 20 mL»

2.3. Sachant que cette transformation est totale, écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide nitreux et préciser la nature de cette réaction.

2.4. Montrer que la valeur de la quantité de matière d'acide nitreux formé lors de sa préparation est égale à $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

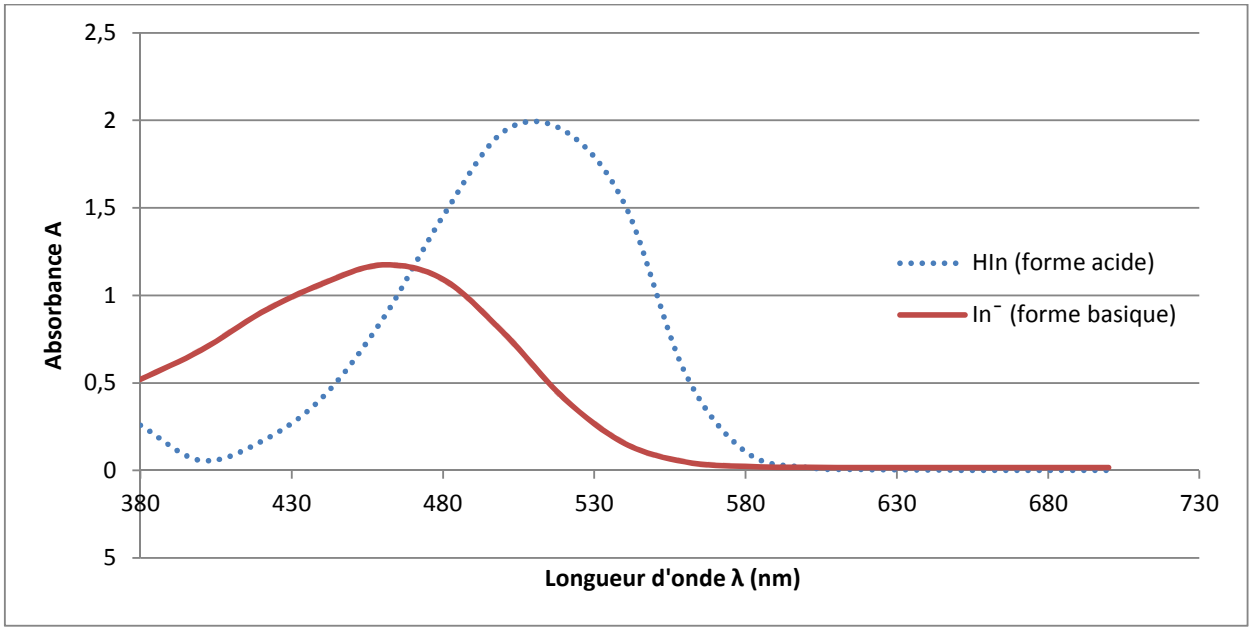
3. Quel est le réactif en défaut dans l'étape de diazotation ? En déduire la quantité d'ions aryldiazonium formés.

Partie B : Les couleurs de l'hélianthine

1. Couleur d'une solution

L'hélianthine se trouve, selon le pH, sous forme acide notée HIn et/ou sous forme basique notée In^-. Ces deux formes ont des couleurs différentes en solution aqueuse. HIn et In^- constituent un couple acide/base dont le pKa est égal à 3,7.

Les spectres UV-visible des formes acide et basique de l'hélianthine sont représentés ci-dessous :



1.1. On introduit quelques gouttes d'hélianthine dans une solution aqueuse incolore de pH égal à 5. Quelle couleur prend cette solution ? Décrire votre démarche en utilisant les données et vos connaissances.

1.2. L'hélianthine présente sa teinte sensible, résultat de la superposition de sa forme acide et de sa forme basique, dans une zone de *pH* appelée zone de virage.

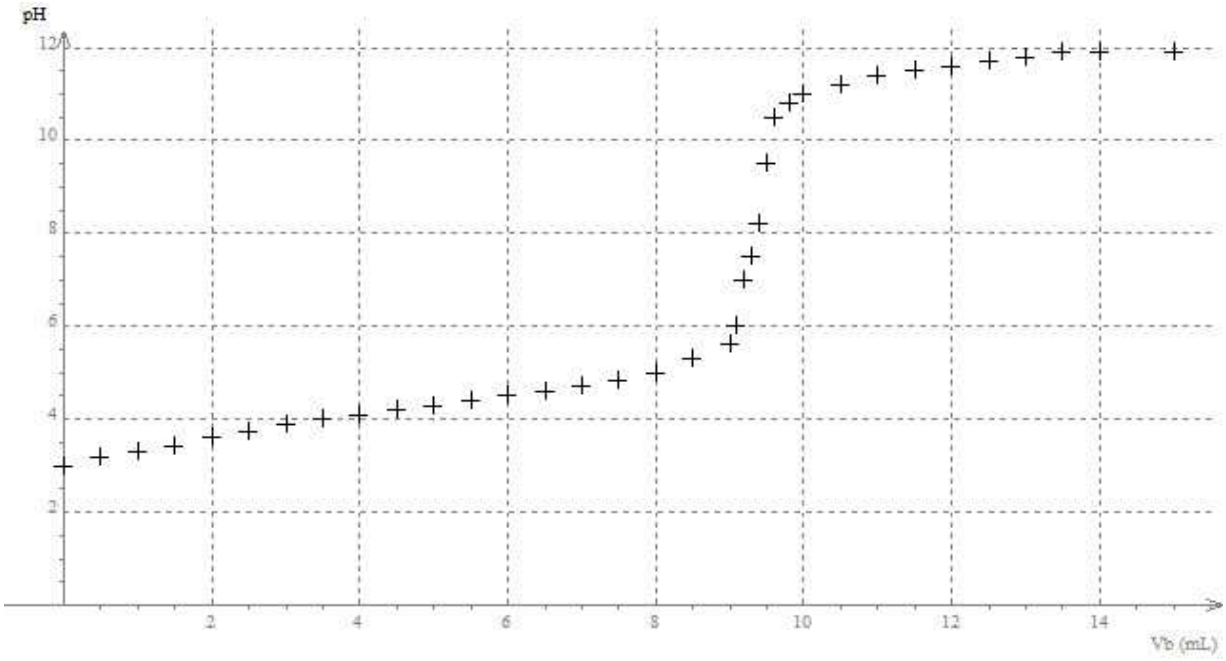
On considère, en première approximation, que l'on a superposition des teintes quand aucune des deux formes n'est prépondérante devant l'autre : c'est-à-dire si aucune n'a sa concentration supérieure à dix fois celle de l'autre. Déterminer la zone de virage. Expliciter la démarche.

En réalité, il faut prendre en compte l'intensité de la teinte de chaque forme ; la zone de virage réelle de l'hélianthine est de ce fait comprise entre *pH* = 3,1 et *pH* = 4,4.

2. Titrage colorimétrique

On réalise le titrage suivi par pH-métrie d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ +$HO^-_{(aq)}$). La courbe du titrage suivante présente les variations du pH en fonction du volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Aurait-on pu utiliser l'hélianthine pour détecter l'équivalence de ce titrage acido-basique ? Expliquer.



Données :

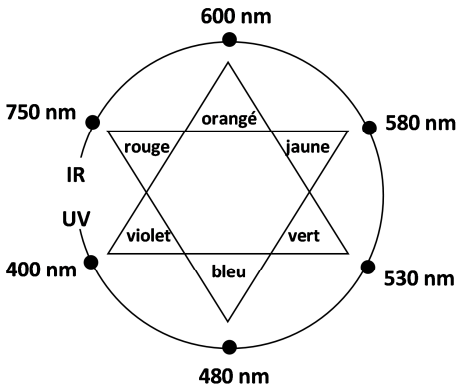
- Masse molaire de l'acide sulfanilique : M = 173,1 g.mol^{-1}
- Fiche de données de sécurité du nitrite de sodium :

Pictogrammes de danger :



Mention d'avertissement : **DANGER**

- Couleur et ordre de grandeur des longueurs d'onde des radiations visibles :



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 4 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

EXERCICE II - SYSTÈME D'AIDE À LA NAVIGATION AÉRIENNE (10 POINTS)

Le **VOR Doppler** (VOR abréviation de VHF Omnidirectional Range) est un système d'aide à la navigation aérienne qui permet au pilote d'un avion de déterminer sa position et son déplacement par rapport à une station au sol. Répertoriés sur les cartes aéronautiques, les différents VOR constituent des repères sur lesquels le pilote peut s'appuyer pour établir "une route".



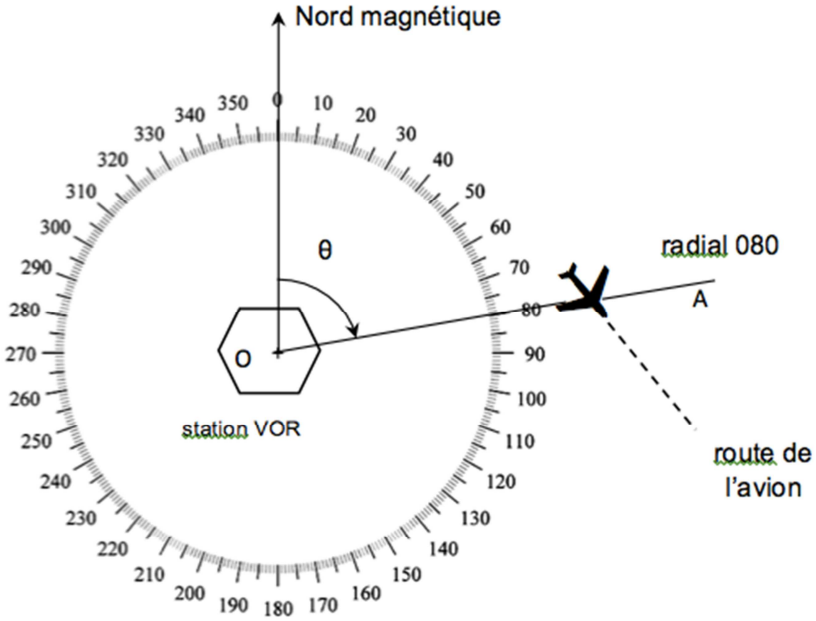
On se propose, dans cet exercice, d'étudier le fonctionnement d'un dispositif VOR utilisant l'effet Doppler.

Document 1 : Principe de repérage d'un avion

L'avion est repéré par l'angle θ entre le Nord magnétique et la demi-droite OA liant la station VOR à l'avion.

La demi-droite OA, appelée radial, est nommée par l'angle θ qu'elle forme avec la direction du Nord magnétique.

Un radial est ainsi caractérisé par trois chiffres : sur le schéma ci-contre est représenté le radial 080.



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 5 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Document 2 : Description simplifiée du principe d'un VOR Doppler

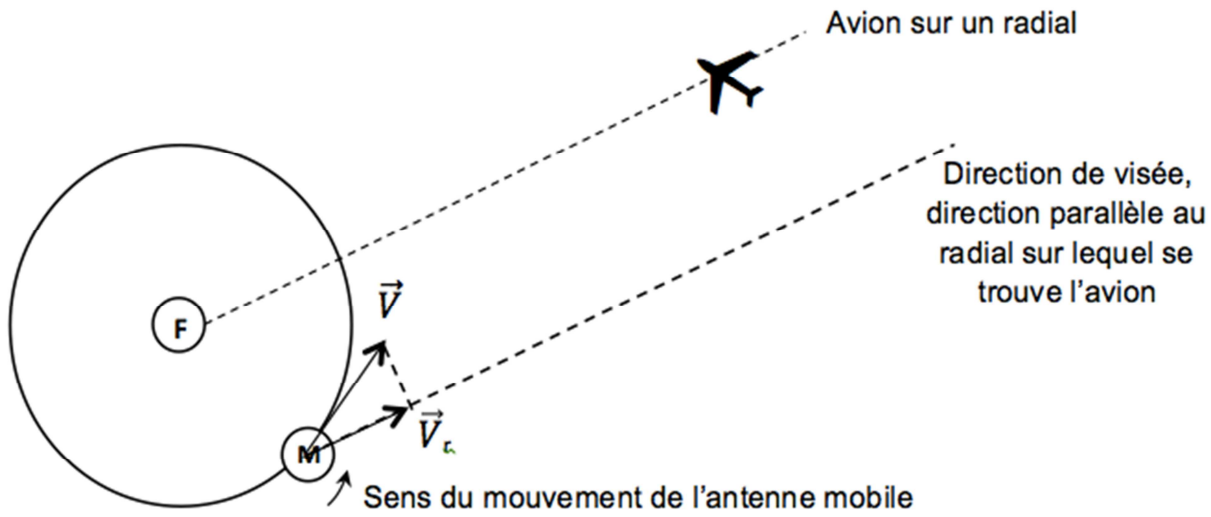
Un VOR Doppler est composé de deux antennes émettrices modélisables par :

- une antenne centrale fixe F qui émet dans toutes les directions un signal de référence constitué d'une onde porteuse de fréquence f_0 = 113 MHz, modulée en amplitude par un signal sinusoïdal de fréquence 30 Hz ;
- une antenne mobile M décrivant autour de l'antenne fixe F, un cercle de rayon 6,76 m à raison de 30 tours.s^{-1} et émettant une onde de fréquence f_{source}.

Lorsque l'antenne mobile M se déplace, le récepteur de l'avion, reçoit un signal présentant un décalage en fréquence $\Delta f = f_{récepteur} - f_{source}$ donné par l'expression :

$$\Delta f = \frac{V_r}{c} . f_{source}$$

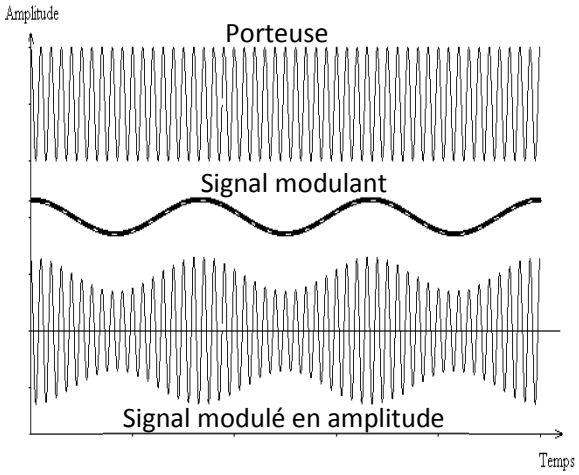
V_r : valeur algébrique du vecteur $\vec{V}_r$, composante, selon la direction de visée, du vecteur vitesse $\vec{V}$ de l'antenne mobile M, dans le référentiel de l'avion (m.s^{-1})
c : célérité de la lumière $c = 3{,}0 \times 10^8$ m.s^{-1}
f_{source} : fréquence de l'onde émise par la source (Hz)



Remarque : le schéma n'est pas à l'échelle.

Document 3 : Modulation d'un signal à transmettre

Les signaux à transmettre usuellement, comme par exemple les sons (voix des pilotes, des contrôleurs aériens), sont constitués d'ondes de basses fréquences. Leur faible distance de propagation, la superposition d'un grand nombre de ces signaux dans l'environnement et le fait que les dimensions des antennes réceptrices doivent être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des signaux à capter, constituent autant d'obstacles à leur utilisation directe.



La modulation est alors une solution pour transmettre les signaux : on fait varier l'une des caractéristiques (amplitude, fréquence…) d'un signal de fréquence beaucoup plus élevée (porteuse), avec l'information à transmettre (signal modulant). On obtient un signal modulé.

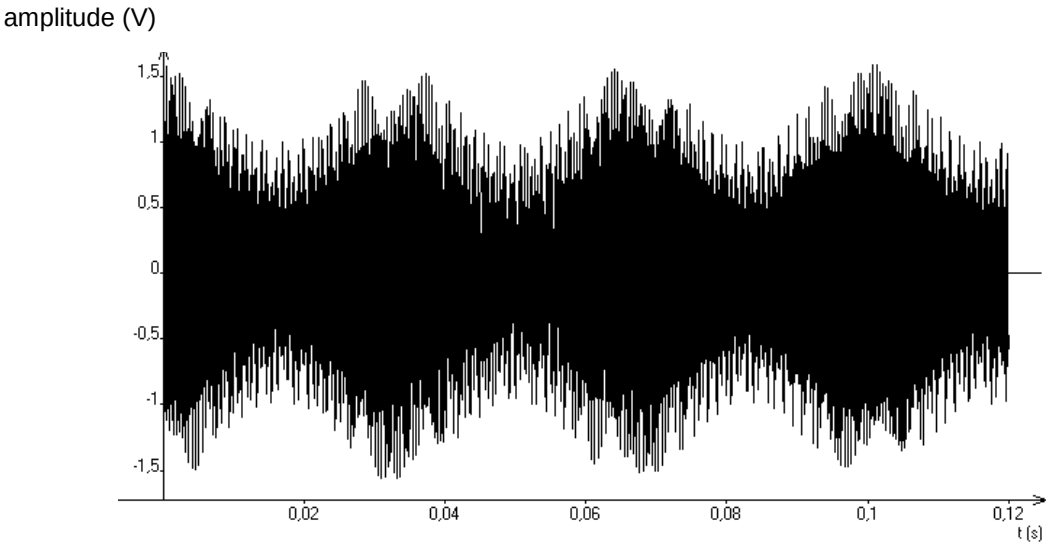
Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 6 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

1. Étude du signal émis par l'antenne fixe F

1.1. Représenter les éléments de la chaine de transmission d'information entre le VOR Doppler et l'avion. On identifiera en particulier l'émetteur, le canal de transmission et le récepteur.

1.2. S'agit-il d'une transmission guidée ou libre ? Justifier.

1.3. Le signal modulé émis par l'antenne F est représenté ci-dessous.



1.3.1. Le signal émis est-il analogique ou numérique ? Justifier.

1.3.2. Montrer que le signal modulant a une fréquence égale à 30 Hz.

1.4. Quel devrait être l'ordre de grandeur de la taille d'une antenne destinée à capter une onde électromagnétique de fréquence 30 Hz ? De fréquence 113 MHz ? Conclure.

2. Analyse du signal émis par l'antenne mobile M et perçu par l'avion

On se place dans la situation représentée sur la figure du document-réponse **en annexe à rendre avec la copie.**

2.1. Sur quel radial se trouve l'avion de cette figure ?

2.2. Sur ce document-réponse, représenter, sans souci d'échelle, les vecteurs vitesse de l'antenne M lors de son passage successivement aux points N, W, S, E.

2.3. Le signe de Δf, décalage en fréquence entre le signal perçu par l'avion et le signal émis par l'antenne M, dépend de la position de l'avion et de l'antenne. Pour les quatre points N, W, S, E, dire si Δf est nul, positif ou négatif.

2.4. Décrire qualitativement la variation du décalage Δf en signe et en amplitude au cours d'une rotation complète de l'antenne M. Justifier en quelques lignes que le décalage Δf évolue de façon périodique, à une fréquence de 30 Hz indépendante de la vitesse de l'avion.

2.5. Compléter la figure du document-réponse donnant l'évolution de Δf en fonction du temps, en plaçant les points correspondant aux positions N, S, E, W de l'antenne mobile M.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 7 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

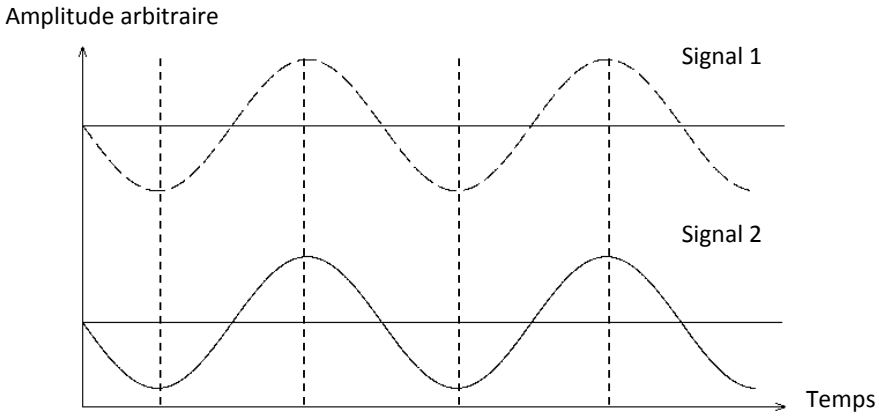
3. Application à la détermination du radial sur lequel est positionné l'avion.

Le récepteur de l'avion reçoit les signaux émis par les deux antennes F et M.

3.1. Le traitement de ces signaux reçus permet d'extraire les deux signaux suivants :

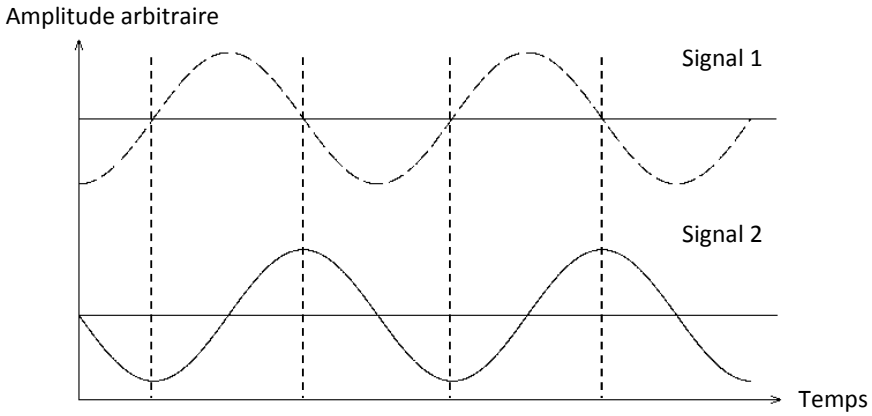
- signal 1 : Δf en fonction du temps ;
- signal 2 : signal de référence de fréquence 30 Hz de l'antenne fixe F.

La comparaison entre les signaux 1 et 2 permet de déterminer le radial sur lequel se trouve l'avion.
Ces signaux sont dits en phase si, comme sur la figure ci-dessous, Δf et l'amplitude du signal de référence passent par leurs valeurs maximale ou minimale simultanément.



Le VOR Doppler est étalonné afin qu'un avion sur le radial 360, reçoive les signaux 1 et 2 en phase. On suppose que l'antenne mobile M, initialement au point N (figure de l'annexe), se déplace jusqu'en W. À l'aide d'un raisonnement s'appuyant sur ce mouvement, montrer que pour deux avions, l'un au radial 360 l'autre au 090, l'évolution des valeurs de Δf est nécessairement différente. On pourra accompagner l'exposé d'un schéma.

3.2. Le récepteur de l'avion extrait les signaux ci-dessous. Justifier que celui-ci est sur le radial 090 en direction du VOR Doppler.



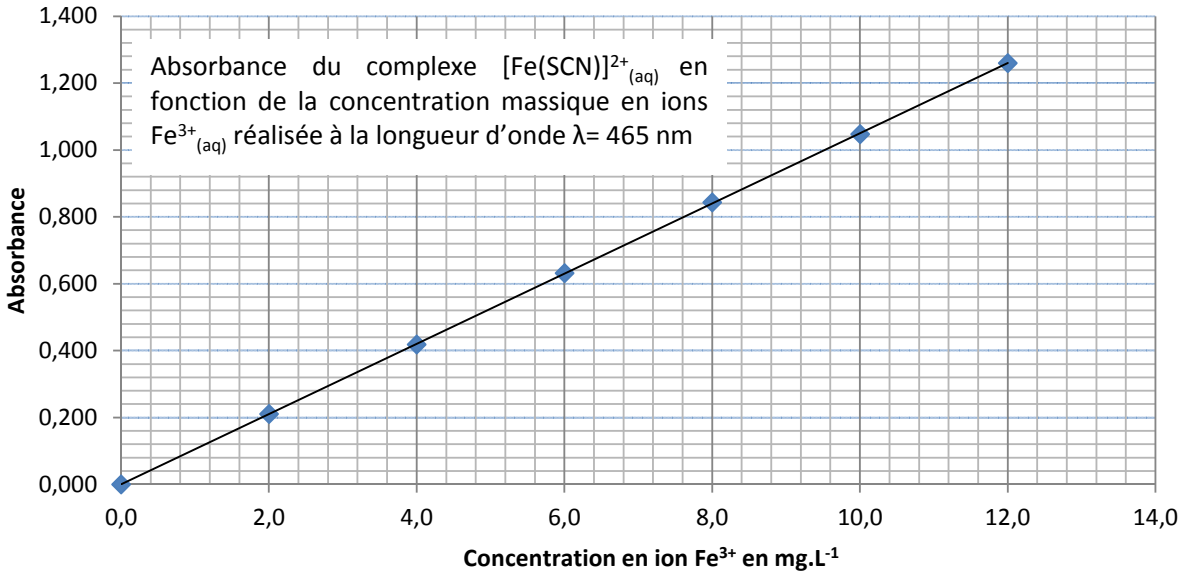
3.3. Dans la réalité, l'antenne M n'est pas réellement une antenne physiquement mobile. C'est en fait un système électronique qui simule ce mouvement.
Calculer la vitesse qu'aurait l'antenne M dans le référentiel terrestre si elle était mécaniquement mobile. Commenter.

EXERCICE III. CONTRÔLE D'UN VIN (5 points)

Un vin blanc pétillant, en fin d'élaboration, est étudié dans un laboratoire afin de subir des contrôles de qualité. On se propose dans cet exercice de contrôler la teneur en fer dans ce vin, ainsi que l'acidité totale qui en sont deux critères de qualité : l'un pour la prévention de la formation d'un précipité rendant le vin trouble (casse ferrique) et l'autre pour prévoir les traitements à faire pendant la vinification.

Données :

- Les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ en solution aqueuse ont une couleur vert pâle.
- Les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ en solution aqueuse ont une couleur orangée pâle.
- Les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ peuvent réagir avec les ions thiocyanate SCN^- (incolore en solution aqueuse) selon une réaction rapide et totale conduisant à la formation d'un complexe coloré de couleur rouge sang : $Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)}$
- Masse molaire de l'acide tartrique AH_2 : $M = 150$ g.mol^{-1}
- Au-delà d'une concentration massique de 10 mg.L^{-1} en élément fer, la casse ferrique est probable et rend le vin trouble et donc peu attrayant.
- Un vin de table est propre à la consommation si son acidité totale ne dépasse pas 9,0 g.L^{-1} d'acide tartrique équivalent.
- *pKa* des couples : CO_2,H_2O / $HCO_3^-{}_{(aq)}$ $pKa_1 = 6,4$ et $HCO_3^-{}_{(aq)}$ / $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ $pKa_2 = 10,3$
- Courbe d'étalonnage :



- Incertitude sur la mesure d'un volume **:**

Lors de la mesure d'un volume à l'aide de la verrerie du laboratoire, il est possible d'évaluer l'incertitude U_V sur cette mesure avec un intervalle de confiance de 95 %. Pour cela, on utilise la relation : $U_V = 2\ u_V$ où la valeur de u_V dépend du matériel utilisé.

Utilisation d'une pipette jaugée ou d'une fiole jaugée	$u_V = 0,75\ a$ où a est la valeur de l'incertitude d'étalonnage donnée par le constructeur
Utilisation d'une burette graduée ou d'une pipette graduée	$u_V = 0,5\ g$ où g est la valeur de la graduation de l'instrument utilisé

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 9 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

1. Détermination de la teneur en fer du vin

Afin de déterminer la concentration totale en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$ dans ce vin blanc, on oxyde les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ en ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ à l'aide d'eau oxygénée H_2O_2, puis on dose la totalité des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ par spectrophotométrie après les avoir fait réagir totalement avec une solution aqueuse de thiocyanate de potassium. La mesure de l'absorbance de la solution obtenue pour une longueur d'onde λ = 465 nm vaut A = 0,760.

1.1. Quelle opération est-il nécessaire de réaliser avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon ?

1.2. Pourquoi est-il nécessaire de faire réagir les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ avec les ions thiocyanate avant de réaliser le dosage spectrophotométrique ?

1.3. En utilisant les données et les résultats de cette analyse, indiquer si le phénomène de casse ferrique peut se produire pour ce vin blanc. Expliciter votre démarche.

2. Détermination de l'acidité totale du vin

Dans la réglementation européenne, l'acidité totale correspond à la masse équivalente d'acide tartrique par litre ; c'est à dire la masse d'acide tartrique qui nécessiterait la même quantité de base pour ramener son *pH* à 7. Pour déterminer l'acidité totale, on mesure le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ +$HO^-_{(aq)}$) qu'il faut ajouter à un volume V de vin, préalablement décarboniqué, pour ramener son pH à 7. Après avoir décarboniqué le vin (élimination du dioxyde de carbone), on titre un volume $V = 10{,}00 \pm 0{,}04$ mL de vin par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = (4{,}2 \pm 0{,}2)\times10^{-2}$ mol.L^{-1} en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

L'équivalence est repérée pour un volume versé V_E = 15,5 mL.

2.1. Faire un schéma annoté du montage à réaliser pour effectuer le titrage et préciser la verrerie à utiliser pour prélever le volume V de vin.

2.2. Estimer l'incertitude sur la mesure de U_{V_E} sachant que la verrerie contenant la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est graduée tous les 0,1 mL.

2.3. Justifier la nécessité de l'opération préalable de décarbonication pour déterminer l'acidité totale du vin.

2.4. Dans l'hypothèse où l'acidité du vin est due au seul acide tartrique noté $H_2A_{(aq)}$, l'équation de la réaction support de titrage s'écrit : $H_2A_{(aq)} + 2\,HO^- \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + 2\,H_2O$

Montrer que la concentration massique C_m en acide tartrique équivalent dans le vin est donnée par la relation : $C_m = \frac{C_B . V_E . M}{2\,V}$ où M désigne la masse molaire de l'acide tartrique

2.5. Donner un encadrement de la valeur de la concentration massique.

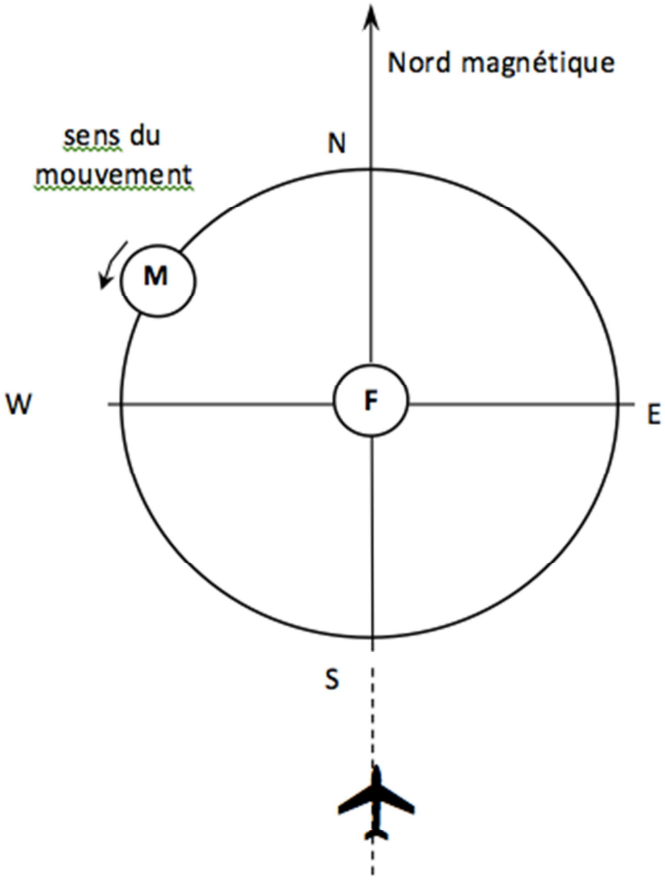
On considère que l'incertitude relative pour la concentration massique est donnée par la relation :

$$U_{C_m} = 2\,C_m \sqrt{\left(\frac{u_{C_B}}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2}$$

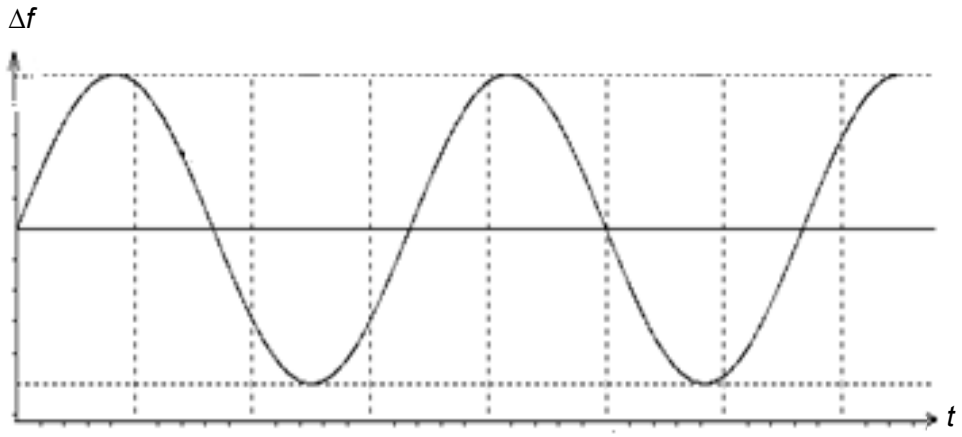
2.6. Ce vin est-il propre à la consommation ?

Annexe à rendre avec la copie

Mouvement de l'antenne M



Évolution de Δf en fonction du temps



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 11 / 11
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer