Corrigé complet — Bac S 2015 Centres étrangers (ancien programme)

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

Ex 1	**L'hélianthine, indicateur coloré** Réaction acide-base · Réactif limitant · Diagramme de prédominance · Spectre UV-visible et couleur · Zone de virage d'un indicateur coloré · Titrage pH-métrique	5 pts	50 min	9 questions	p. 2
Ex 2	**Système d'aide à la navigation aérienne** Effet Doppler · Chaîne de transmission · Modulation d'amplitude · Longueur d'onde · Mouvement circulaire uniforme	10 pts	1 h 40	13 questions	p. 6
Ex 3	**Contrôle d'un vin** Dosage par étalonnage spectrophotométrique · Loi de Beer-Lambert · Titrage colorimétrique acide-base · Relation à l'équivalence · Incertitudes de mesure · Couples acide-base du dioxyde de carbone	5 pts	50 min	9 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Dépollution des eaux** Loi de Beer-Lambert · Spectrophotométrie · Concentration en masse · Proportionnalité et rendement d'une synthèse · Lecture graphique · Résolution de problème	5 pts	50 min	1 questions	p. 16

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

L'hélianthine, indicateur coloré

Bac S 2015 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Partie A. Choisir le terme qui qualifie la préparation de la solution d'acide sulfanilique : addition, dissolution ou dilution.

On introduit un solide pur (l'acide sulfanilique) dans un solvant (l'eau) pour obtenir une solution.

Il s'agit d'une **dissolution**.

PIÈGE
Confondre avec une dilution : diluer, c'est ajouter du solvant à une solution déjà préparée pour en diminuer la concentration. Ici, on part d'un solide.

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

Données utiles fiche de sécurité du nitrite de sodium : trois pictogrammes (tête de mort, flamme sur un cercle, arbre et poisson morts), mention « DANGER »

Les trois pictogrammes indiquent que le nitrite de sodium est :

- **toxique** : porter une blouse, des gants et des lunettes de protection, ne pas pipeter à la bouche ;
- **comburant** : le tenir éloigné de toute flamme et de tout produit combustible ;
- **dangereux pour l'environnement** : ne pas le jeter à l'évier, verser les restes dans un bidon de récupération.

Gants, lunettes et blouse ; loin des combustibles ; déchets récupérés.

MÉTHODE
Pour une question de sécurité : nommer chaque pictogramme de la fiche, puis associer à chacun une précaution concrète. Une liste d'équipements sans lien avec les dangers ne suffit pas.

2.2 Quelle verrerie est la plus adéquate pour mesurer les 20 mL d'acide chlorhydrique : bécher 100 mL, pipette jaugée 20 mL, éprouvette graduée 25 mL ou fiole jaugée 20 mL ?

Le volume est donné sans grande précision (« 20 mL ») et l'acide chlorhydrique est introduit en excès (voir question 2.4) : une verrerie jaugée, très précise, n'est pas nécessaire. Le bécher, lui, n'est pas un instrument de mesure.

On choisit l'**éprouvette graduée de 25 mL**.

COMPRENDRE
Une fiole jaugée sert à préparer une solution de volume donné, pas à prélever : une partie du liquide reste sur ses parois quand on la vide.

2.3 La transformation étant totale, écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide nitreux et préciser la nature de cette réaction.

L'ion nitrite NO_2^- réagit avec l'ion oxonium H_3O^+ apporté par l'acide chlorhydrique :

$$NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow HNO_2(aq) + H_2O(l)$$

L'acide H_3O^+ cède un ion H^+ à la base NO_2^-.

C'est une **réaction acide-base** (transfert d'un ion H^+).

PIÈGE
Écrire une double flèche : la transformation est annoncée totale, l'équation s'écrit avec une flèche simple.

COMPRENDRE
Les couples mis en jeu sont H_3O^+ / H_2O et HNO_2 / NO_2^-. Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation.

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

Données utiles nitrite de sodium : $C_1 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_1 = 10$ mL ; acide chlorhydrique : $C_2 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_2 = 20$ mL

Quantités initiales des réactifs :

$n_i(\text{NO}_2^-) = C_1V_1 = 2{,}0 \times 10 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol

$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2V_2 = 2{,}0 \times 20 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n_i(\text{NO}_2^-) < n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$: l'ion nitrite est le réactif limitant, donc $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

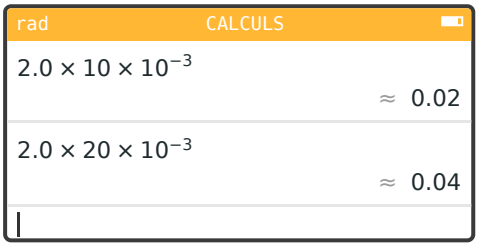
La transformation est totale : $n_f(\text{HNO}_2) = x_{max}$.

$n(\text{HNO}_2) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Calculer seulement C_1V_1 sans comparer à la quantité d'ions H_3O^+ : il faut prouver que l'ion nitrite est bien le réactif limitant.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations. Il reste $4{,}0 \times 10^{-2} - 2{,}0 \times 10^{-2} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ : ils serviront à la diazotation.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $m = 1{,}0$ g d'acide sulfanilique ; $M = 173{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n(\text{HNO}_2) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.4) ; $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ restant $= 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.4)

Quantité initiale d'acide sulfanilique :

$$n_i(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}0}{173{,}1} = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Les deux autres réactifs, HNO_2 et H_3O^+, sont présents à raison de $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol chacun.

Dans l'équation de diazotation, les trois réactifs ont le même nombre stœchiométrique 1 : le réactif en défaut est celui dont la quantité est la plus petite, soit l'**acide sulfanilique**.

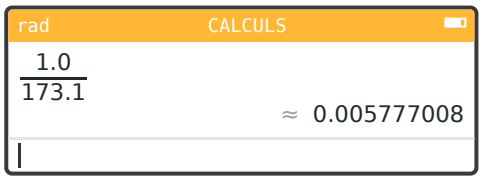
Une mole d'acide sulfanilique consommée donne une mole d'ions aryldiazonium ; la réaction étant supposée totale :

$n(\text{aryldiazonium}) = n_i(\text{acide}) = 5{,}8 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Oublier le troisième réactif H_3O^+ : il n'en reste que $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol après la préparation de l'acide nitreux, et non $4{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

COMPRENDRE
La masse $1{,}0$ g n'a que deux chiffres significatifs : le résultat aussi, malgré la masse molaire donnée avec quatre.

À LA CALCULATRICE



1.1 Partie B. On introduit quelques gouttes d'hélianthine dans une solution aqueuse incolore de pH égal à 5. Quelle couleur prend cette solution ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{HIn}\ /\ \mathrm{In}^-) = 3{,}7$; spectres UV-visible des deux formes ; étoile des couleurs

Forme présente. $\mathrm{pH} = 5 > \mathrm{p}K_a = 3{,}7$: la forme basique In^- prédomine dans la solution.

Radiations absorbées. Sur le spectre de In^-, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} \approx 460$ nm, ce qui correspond, d'après l'étoile des couleurs, à des radiations bleues (entre le violet et le bleu).

Couleur perçue. Une solution a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur l'étoile : en face du bleu se trouve l'orangé, en face du violet le jaune.

À pH = 5, la solution est **jaune orangé**.

PIÈGE
Donner la couleur absorbée (bleu) comme couleur de la solution, ou lire le maximum sur la courbe de HIn (vers 510 nm), qui n'est pas la forme prédominante à ce pH.

MÉTHODE
Couleur d'une espèce à un pH donné : 1) situer le pH par rapport au $\mathrm{p}K_a$; 2) lire λ_{max} sur le spectre de la forme prédominante ; 3) prendre la couleur complémentaire.



1.1 · Diagramme de prédominance du couple HIn / In⁻

1.2 On admet que les teintes se superposent si aucune des deux formes n'a une concentration supérieure à dix fois celle de l'autre. Déterminer la zone de virage.

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 3{,}7$

Pour le couple $\mathrm{HIn}\ /\ \mathrm{In}^-$:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]}$$

Aucune forme ne l'emporte tant que $\dfrac{1}{10} \leqslant \dfrac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]} \leqslant 10$.

- Limite inférieure, $[\mathrm{HIn}] = 10\,[\mathrm{In}^-]$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{1}{10} = 3{,}7 - 1 = 2{,}7$
- Limite supérieure, $[\mathrm{In}^-] = 10\,[\mathrm{HIn}]$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log 10 = 3{,}7 + 1 = 4{,}7$

Zone de virage : $2{,}7 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 4{,}7$, soit $\mathrm{p}K_a \pm 1$.

PIÈGE
Inverser le quotient : dans le logarithme, la base In^- est au numérateur et l'acide HIn au dénominateur.

COMPRENDRE
La zone réelle (3,1 à 4,4) est plus étroite et décalée : la forme acide, qui absorbe davantage (pic à 2,0 contre 1,2), impose sa teinte plus longtemps que ne le prévoit le seul rapport des concentrations.

2 Titrage de l'acide benzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium, suivi par pH-métrie : aurait-on pu utiliser l'hélianthine pour détecter l'équivalence ?

Données utiles courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$; zone de virage réelle de l'hélianthine : de pH = 3,1 à pH = 4,4

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence pH_E (elle se situe alors dans le saut de pH).

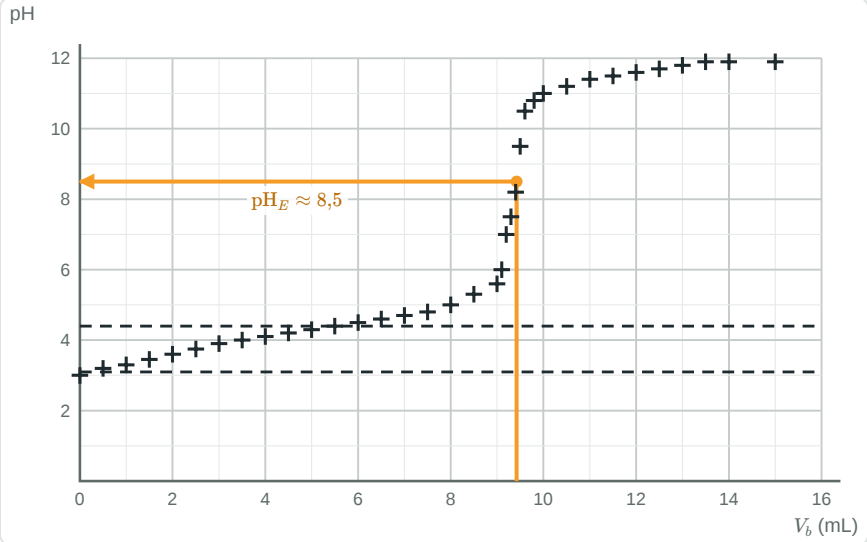
Sur la courbe, le saut de pH se produit pour $V_b \approx 9{,}4$ mL ; il s'étend de $\text{pH} \approx 6$ à $\text{pH} \approx 10{,}5$, et son milieu donne $\text{pH}_E \approx 8{,}5$.

Cette valeur est très supérieure à 4,4. L'hélianthine changerait de couleur progressivement, entre $V_b = 0$ et $V_b \approx 5{,}5$ mL (pH passant de 3,1 à 4,4), donc bien avant l'équivalence.

Non : $\text{pH}_E \approx 8{,}5$ n'appartient pas à la zone de virage $[3{,}1\ ;\ 4{,}4]$.

PIÈGE
Comparer la zone de virage au pH initial ou final de la courbe. Seul le pH à l'équivalence compte.

COMPRENDRE
À l'équivalence, la solution contient l'ion benzoate, une base : $\text{pH}_E > 7$. Il faut un indicateur qui vire en milieu basique, comme la phénolphtaléine (virage entre 8,2 et 10).



2 · Courbe de titrage du sujet : équivalence (orange) et zone de virage de l'hélianthine (tirets)

Système d'aide à la navigation aérienne

Bac S 2015 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Représenter les éléments de la chaîne de transmission d'information entre le VOR Doppler et l'avion, en identifiant l'émetteur, le canal de transmission et le récepteur.

- Émetteur : les antennes F et M du VOR Doppler.
- Canal de transmission : l'atmosphère, où se propage une onde électromagnétique.
- Récepteur : l'antenne et le récepteur de bord de l'avion.

Émetteur (VOR Doppler) → canal (atmosphère) → récepteur (avion).



1.1 · Chaîne de transmission entre le VOR Doppler et l'avion

COMPRENDRE
La chaîne de transmission et la modulation relevaient du programme de Terminale S ; elles ne sont plus étudiées sous cette forme dans la spécialité actuelle. L'effet Doppler (partie 2) reste au programme.

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

L'onde électromagnétique se propage dans l'air, dans toutes les directions : aucun support matériel (câble, fibre optique) ne la conduit jusqu'à l'avion.

La transmission est **libre**.

1.3.1 Le signal émis par l'antenne F est-il analogique ou numérique ? Justifier.

La tension varie de façon continue au cours du temps : entre ses valeurs extrêmes, elle peut prendre n'importe quelle valeur. Un signal numérique ne prendrait qu'un nombre fini de valeurs, par paliers.

Le signal émis est **analogique**.

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

Données utiles enregistrement du signal modulé (axe des temps gradué de 0 à 0,12 s)

Dans une modulation d'amplitude, l'enveloppe du signal modulé reproduit le signal modulant : les deux ont la même période T.

Entre le premier et le quatrième maximum de l'enveloppe, on lit trois périodes : $3T = 0{,}10$ s.

$$f = \frac{1}{T} = \frac{3}{0{,}10} = 30 \text{ Hz}$$

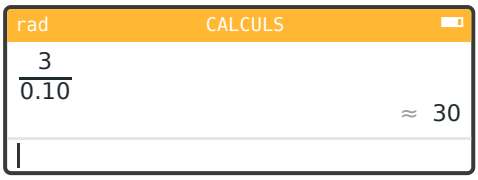
$f = 30$ Hz : on retrouve la fréquence du signal modulant annoncée par le document 2.

PIÈGE
Mesurer la période des oscillations rapides : c'est celle de la porteuse (113 MHz), invisible à cette échelle. Le signal modulant se lit sur l'enveloppe.

COMPRENDRE
La durée est lue avec deux chiffres significatifs : le résultat en garde deux, soit 30 Hz.

MÉTHODE
Mesurer plusieurs périodes puis diviser : l'incertitude de lecture est répartie sur trois périodes au lieu d'une seule.

À LA CALCULATRICE



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.

Données utiles $c = 3{,}0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $f_0 = 113 \text{ MHz} = 113 \times 10^6 \text{ Hz}$

D'après le document 3, la taille de l'antenne est de l'ordre de la longueur d'onde du signal à capter. Pour une onde électromagnétique dans l'air : $\lambda = \dfrac{c}{f}$.

Pour $f = 30$ Hz : $\lambda = \dfrac{3{,}0 \times 10^8}{30} = 1{,}0 \times 10^7$ m, soit un ordre de grandeur de 10^7 m.

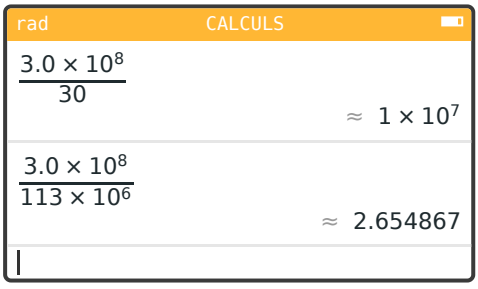
Pour $f_0 = 113$ MHz : $\lambda_0 = \dfrac{3{,}0 \times 10^8}{113 \times 10^6} = 2{,}7$ m, soit un ordre de grandeur de 1 m.

Antenne de l'ordre de 10^7 m à 30 Hz (irréalisable), de l'ordre de 1 m à 113 MHz : le signal à 30 Hz doit être porté par une onde de haute fréquence, d'où la modulation.

PIÈGE
Laisser la fréquence en MHz : $113 \text{ MHz} = 113 \times 10^6$ Hz. « Conclure » demande de relier le résultat à l'intérêt de la modulation.

COMPRENDRE
Ordre de grandeur : la puissance de dix la plus proche. Comme $2{,}7 < 3{,}16$, on retient $10^0 \text{ m} = 1 \text{ m}$.

À LA CALCULATRICE



2.1 Sur quel radial se trouve l'avion de la figure de l'annexe ?

L'avion est au sud de la station : la demi-droite qui va de la station à l'avion fait un angle $\theta = 180^\circ$ avec la direction du Nord magnétique.

L'avion se trouve sur le **radial 180**.

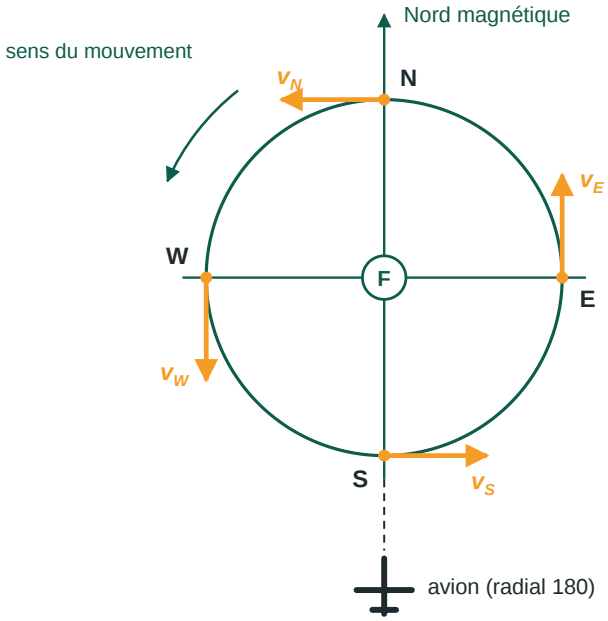
PIÈGE
Le radial se repère depuis la station vers l'avion, pas selon le sens de vol : l'avion vole ici vers le nord, mais il est sur le radial 180.

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

Le mouvement de M est circulaire : en chaque point, le vecteur vitesse est tangent au cercle (perpendiculaire au rayon) et orienté dans le sens du mouvement. Le mouvement est uniforme (30 tours par seconde) : les quatre vecteurs ont la même longueur.

Vitesse dirigée vers l'ouest en N, vers le sud en W, vers l'est en S, vers le nord en E (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Tracer un vecteur le long du rayon ou dans le sens des aiguilles d'une montre. La flèche de l'annexe impose le sens N → W → S → E.



2.2 · Annexe complétée : vecteurs vitesse de l'antenne M en N, W, S et E

2.3 Pour les quatre points N, W, S, E, dire si le décalage en fréquence Δf est nul, positif ou négatif.

Données utiles $\Delta f = \frac{V_r}{c} f_{\text{source}}$; avion sur le radial 180 (Q2.1)

c et f_{source} sont positives : Δf a le signe de V_r, composante de la vitesse de M selon la direction de visée (ici nord-sud). D'après le schéma du document 2, V_r est positive quand l'antenne se rapproche de l'avion.

- En N et en S : vitesse perpendiculaire à la direction de visée, $V_r = 0$, donc $\Delta f = 0$.
- En W : vitesse dirigée vers le sud, vers l'avion, $V_r > 0$, donc $\Delta f > 0$.
- En E : vitesse dirigée vers le nord, à l'opposé de l'avion, $V_r < 0$, donc $\Delta f < 0$.

$\Delta f = 0$ en N et en S ; $\Delta f > 0$ en W ; $\Delta f < 0$ en E.

PIÈGE
Raisonner sur la distance entre M et l'avion : en S, l'antenne est au plus près de l'avion, mais elle ne s'en rapproche ni ne s'en éloigne. Seule la vitesse compte.

COMPRENDRE
C'est l'effet Doppler : quand la source se rapproche du récepteur, la fréquence reçue est plus grande que la fréquence émise ; quand elle s'éloigne, elle est plus petite.

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

Sur un tour, à partir de N :

- de N à W, Δf est positif et croît de 0 à sa valeur maximale, atteinte en W ;
- de W à S, il reste positif et décroît jusqu'à 0 ;
- de S à E, il est négatif et décroît jusqu'à sa valeur minimale, opposée à la valeur maximale ;
- de E à N, il reste négatif et revient à 0.

L'antenne M tourne à vitesse constante, à raison de 30 tours par seconde. À chaque tour, sa vitesse reprend les mêmes directions, donc Δf reprend les mêmes valeurs : Δf est périodique, de période $T = \dfrac{1}{30}$ s, la durée d'un tour.

Cette période est imposée par la seule rotation de l'antenne. Pendant un tour, le mouvement de l'avion ne change pratiquement pas : il ajoute à V_r un terme constant, qui décale les valeurs de Δf sans modifier leur période.

Δf oscille entre deux valeurs opposées à la fréquence de rotation de l'antenne, $f = 30\ \text{Hz}$, quelle que soit la vitesse de l'avion.

COMPRENDRE
L'avion est très loin de la station par rapport au rayon du cercle (6,76 m) : la direction de visée est la même pour toutes les positions de M.

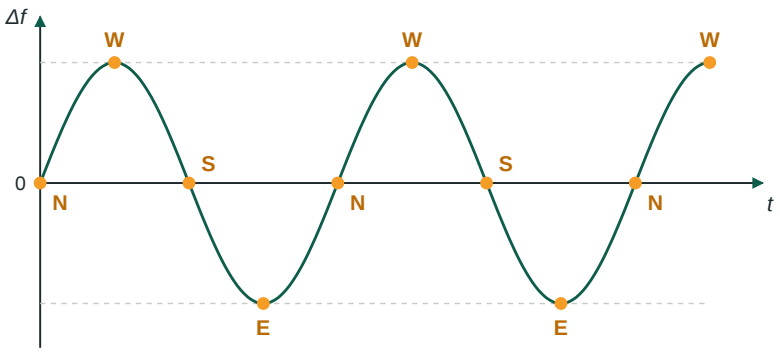
2.5 Compléter la figure du document-réponse donnant l'évolution de Δf en fonction du temps, en plaçant les points correspondant aux positions N, S, E, W de l'antenne M.

D'après la question 2.3 :

- W : Δf maximal, aux sommets de la courbe ;
- E : Δf minimal, aux creux ;
- N : $\Delta f = 0$ juste avant un maximum (l'antenne va vers W), là où la courbe coupe l'axe en montant ;
- S : $\Delta f = 0$ juste avant un minimum, là où la courbe coupe l'axe en descendant.

Le long de la courbe, on lit N, W, S, E, puis de nouveau N, tous les quarts de période (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Confondre N et S : les deux annulent Δf. On les distingue par le sens de variation de la courbe.



2.5 · Annexe complétée : positions de l'antenne M sur la courbe de Δf

3.1 L'antenne M, initialement au point N, se déplace jusqu'en W. Montrer que pour deux avions, l'un au radial 360, l'autre au radial 090, l'évolution des valeurs de Δf est nécessairement différente.

En N, la vitesse de M est dirigée vers l'ouest ; en W, vers le sud.

Avion 1, au radial 360 (au nord de la station, visée nord-sud) :

- en N, vitesse perpendiculaire à la direction de visée : $\Delta f = 0$;
- en W, vitesse dirigée à l'opposé de l'avion : Δf négatif et minimal.

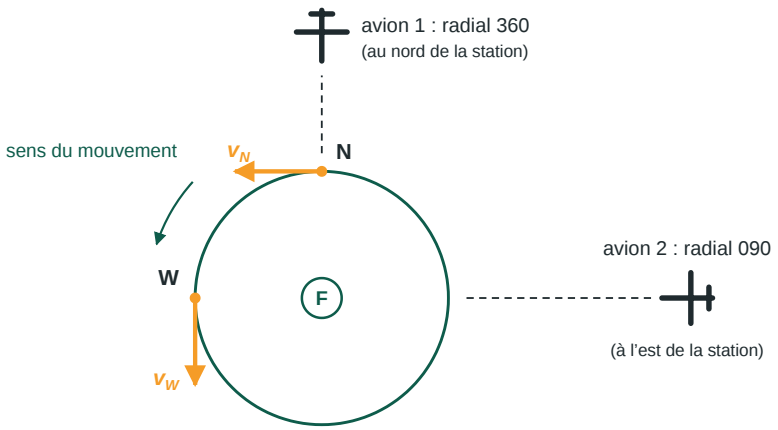
Avion 2, au radial 090 (à l'est de la station, visée est-ouest) :

- en N, vitesse dirigée à l'opposé de l'avion : Δf négatif et minimal ;
- en W, vitesse perpendiculaire à la direction de visée : $\Delta f = 0$.

Pendant le même quart de tour, Δf décroît de 0 à son minimum pour l'avion au radial 360, et croît de son minimum à 0 pour l'avion au radial 090 : les deux évolutions sont différentes.

COMPRENDRE
Pour l'avion au radial 360, Δf part de 0 et décroît, comme le signal de référence de la figure du sujet : les deux signaux sont bien en phase.

MÉTHODE
Pour chaque avion : tracer la direction de visée, puis regarder si la vitesse de M pointe vers l'avion ($\Delta f > 0$), à l'opposé ($\Delta f < 0$) ou perpendiculairement ($\Delta f = 0$).



3.1 · Antenne M allant de N vers W, vue par deux avions

3.2 Le récepteur de l'avion extrait les signaux 1 et 2 représentés. Justifier que l'avion est sur le radial 090 en direction du VOR Doppler.

Le signal 2 (référence) part de 0 et décroît, comme sur la figure précédente : son origine correspond au passage de M en N, et son premier minimum, un quart de période plus tard, au passage en W.

Le signal 1 n'est plus en phase avec lui : à l'origine, Δf est à sa valeur minimale, puis il croît et s'annule quand le signal 2 atteint son minimum. C'est l'évolution trouvée à la question 3.1 pour l'avion situé à l'est de la station.

Δf passe de son minimum à 0 pendant que M va de N à W : l'avion est sur le **radial 090**.

PIÈGE
Se contenter de « décalés d'un quart de période » : c'est aussi vrai au radial 270. Mais là, en N, la vitesse pointerait vers l'avion et Δf serait maximal à l'origine.

COMPRENDRE
Un quart de période correspond à un quart de tour de l'antenne, soit 90° : le décalage entre les deux signaux, exprimé en degrés, donne directement le numéro du radial.

3.3 Calculer la vitesse qu'aurait l'antenne M dans le référentiel terrestre si elle était mécaniquement mobile. Commenter.

Données utiles rayon du cercle $R = 6{,}76\ \text{m}$; 30 tours par seconde

En $\Delta t = 1\ \text{s}$, l'antenne parcourrait $n = 30$ fois le périmètre $2\pi R$ du cercle :

$$v = \frac{n \times 2\pi R}{\Delta t} = \frac{30 \times 2\pi \times 6{,}76}{1} = 1{,}3 \times 10^3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

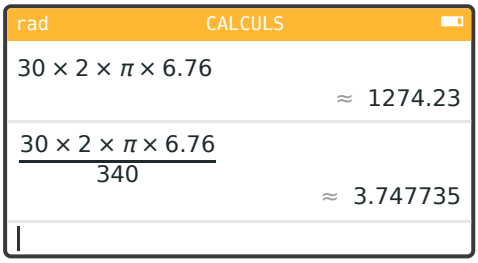
Cette vitesse vaut près de quatre fois la célérité du son dans l'air (environ $340\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Aucun bras mécanique de près de 7 m ne peut tourner ainsi : c'est pourquoi le mouvement est simulé électroniquement.

$v = 1{,}3 \times 10^3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$: vitesse irréaliste pour une antenne réellement mobile.

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme la fréquence de rotation (30 tours par seconde). En pratique, des antennes fixes disposées en cercle émettent tour à tour, ce qui reproduit une source qui tourne.

À LA CALCULATRICE



Contrôle d'un vin

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

1.1 Quelle opération faut-il réaliser avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon ?

Il faut « faire le blanc » : on règle le spectrophotomètre à $\lambda = 465$ nm, puis on place une cuve contenant le solvant et toutes les espèces autres que le complexe coloré, et on règle l'absorbance à zéro.

Réglage du zéro d'absorbance (le blanc) à 465 nm.

COMPRENDRE
Après le blanc, l'absorbance affichée ne provient plus que de l'espèce colorée étudiée : celle de la cuve, du solvant et des autres espèces est retranchée.

1.2 Pourquoi faut-il faire réagir les ions Fe^{3+} avec les ions thiocyanate avant le dosage spectrophotométrique ?

Les ions $Fe^{3+}(aq)$ sont orangé pâle : à faible concentration, leur solution absorbe très peu et l'absorbance mesurée serait trop petite pour être précise.

La réaction avec $SCN^-(aq)$, rapide et totale, transforme chaque ion Fe^{3+} en un ion complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ rouge sang, fortement absorbant. La quantité de complexe formé est égale à la quantité d'ions Fe^{3+} à doser.

On remplace une espèce peu colorée par une espèce très colorée, en même quantité : l'absorbance devient mesurable avec précision.

PIÈGE
Oublier le mot « totale ». C'est parce que la transformation est totale (thiocyanate en excès) que la concentration du complexe renseigne sur celle des ions fer.

1.3 Indiquer si la casse ferrique peut se produire pour ce vin blanc, en explicitant la démarche.

Données utiles $A = 0{,}760$ à $\lambda = 465$ nm ; courbe d'étalonnage ; casse ferrique probable au-delà de $10\ mg \cdot L^{-1}$ en élément fer

La courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration massique t en ions Fe^{3+} (loi de Beer-Lambert), $A = k\,t$.

Avec le point $(12{,}0\ ;\ 1{,}26)$: $k = \dfrac{1{,}26}{12{,}0} = 0{,}105\ L \cdot mg^{-1}$.

Pour le vin : $t = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}760}{0{,}105} = 7{,}2\ mg \cdot L^{-1}$, valeur confirmée par lecture graphique.

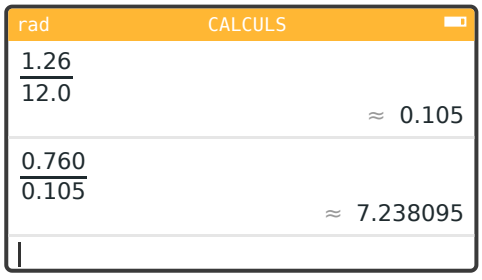
Tous les ions Fe^{2+} ayant été oxydés en Fe^{3+}, cette valeur est la concentration massique totale en élément fer du vin.

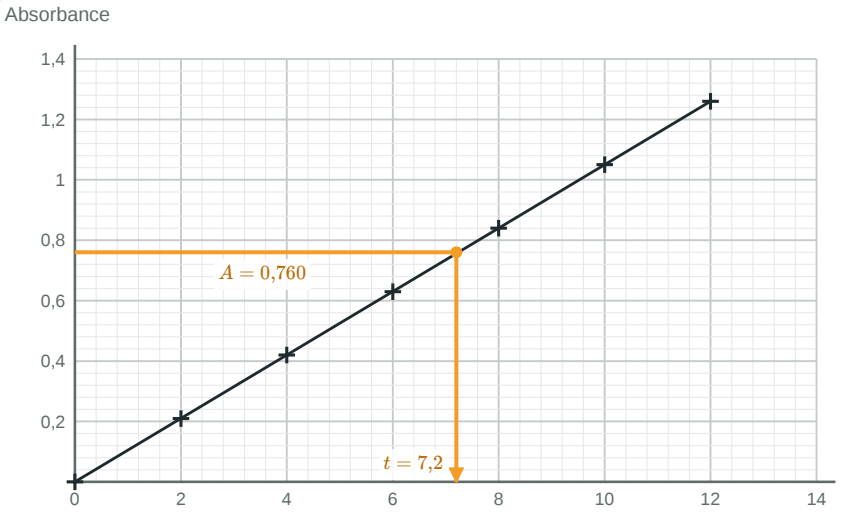
$t = 7{,}2\ mg \cdot L^{-1} < 10\ mg \cdot L^{-1}$: la casse ferrique est peu probable pour ce vin.

COMPRENDRE
Une lecture graphique ne garantit pas mieux que deux chiffres significatifs : on écrit 7,2 et non 7,24. L'écart avec le seuil de 10 est assez grand pour conclure sans hésiter.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : 1) vérifier que la courbe est une droite passant par l'origine ; 2) reporter l'absorbance mesurée sur l'axe vertical ; 3) lire la concentration en abscisse ; 4) comparer à la norme.

À LA CALCULATRICE





1.3 · Courbe d'étalonnage du sujet, avec la lecture pour le vin

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

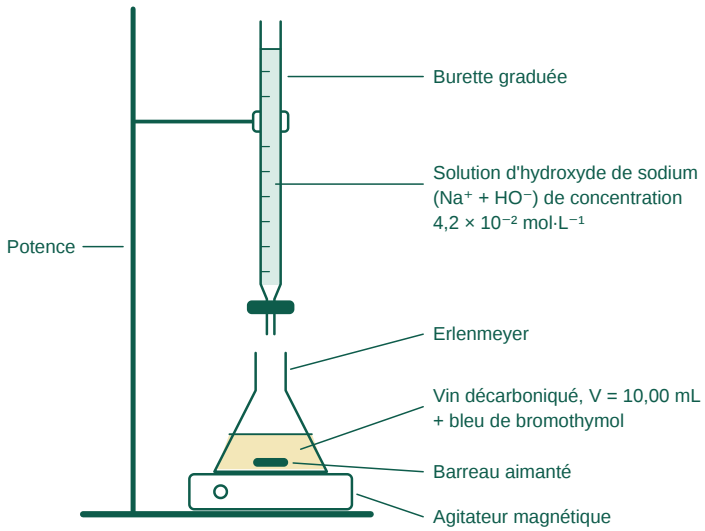
Données utiles $V = 10{,}00 \pm 0{,}04$ mL

Le volume V est donné au centième de millilitre : il se prélève avec une verrerie de précision, une pipette jaugée de 10,00 mL munie d'une propipette.

Le vin est versé dans un erlenmeyer avec quelques gouttes de bleu de bromothymol ; la solution d'hydroxyde de sodium est placée dans la burette graduée (schéma ci-dessous).

Prélèvement à la pipette jaugée de 10,00 mL ; titrage colorimétrique à la burette graduée.

PIÈGE
Une éprouvette graduée ou un bécher ne conviennent pas pour prélever la solution titrée. Sur le schéma, chaque solution doit être nommée, sans oublier l'indicateur coloré ni l'agitation.



2.1 · Montage du titrage colorimétrique du vin

2.2 Estimer l'incertitude U_{V_E} sur le volume équivalent, la burette étant graduée tous les 0,1 mL.

Données utiles burette graduée : $u_V = 0{,}5\,g$; $U_V = 2\,u_V$; $g = 0{,}1$ mL

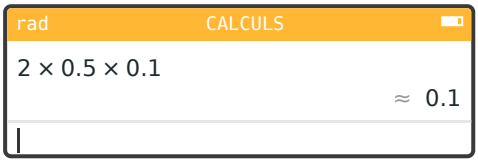
La solution d'hydroxyde de sodium est dans une burette graduée, donc $u_{V_E} = 0{,}5\,g$ avec $g = 0{,}1$ mL.

$U_{V_E} = 2\,u_{V_E} = 2 \times 0{,}5 \times 0{,}1 = 0{,}1$ mL

$U_{V_E} = 0{,}1$ mL, soit $V_E = 15{,}5 \pm 0{,}1$ mL (niveau de confiance de 95 %).

PIÈGE
Prendre la ligne « pipette jaugée » du tableau ($0{,}75\,a$) : elle concerne le prélèvement du vin, pas le volume lu sur la burette.

À LA CALCULATRICE



2.3 Justifier la nécessité de décarboniquer le vin avant de déterminer son acidité totale.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a1}(\mathrm{CO_2,H_2O} \,/\, \mathrm{HCO_3^-}) = 6{,}4$

Un vin pétillant contient du dioxyde de carbone dissous, $\mathrm{CO_2,H_2O}$, qui est l'acide du couple $\mathrm{CO_2,H_2O} \,/\, \mathrm{HCO_3^-}$ ($\mathrm{p}K_{a1} = 6{,}4$).

Le titrage amène le pH à 7, valeur supérieure à $\mathrm{p}K_{a1}$: à ce pH, la forme $\mathrm{HCO_3^-}$ prédomine. Le dioxyde de carbone dissous réagirait donc lui aussi avec les ions hydroxyde :

$$\mathrm{CO_2,H_2O\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

Le volume V_E serait trop grand et l'acidité totale surestimée.

Sans décarbonication, le $\mathrm{CO_2}$ dissous consommerait des ions $\mathrm{HO^-}$ et fausserait (par excès) l'acidité totale.

COMPRENDRE
En revanche $7 < \mathrm{p}K_{a2} = 10{,}3$: les ions $\mathrm{HCO_3^-}$ ne sont pas transformés en $\mathrm{CO_3^{2-}}$. Le dioxyde de carbone ne compterait donc que pour une seule acidité.

2.4 Montrer que la concentration massique en acide tartrique équivalent s'écrit $C_m = \dfrac{C_B\,V_E\,M}{2V}$.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de $\mathrm{H_2A + 2\,HO^- \longrightarrow A^{2-} + 2\,H_2O}$:

$$\frac{n(\mathrm{H_2A})_{\text{initial}}}{1} = \frac{n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}}{2}$$

En notant C la concentration molaire en acide dans le vin : $C\,V = \dfrac{C_B\,V_E}{2}$, d'où $C = \dfrac{C_B\,V_E}{2V}$.

La concentration massique vaut $C_m = C\,M$.

$C_m = \dfrac{C_B\,V_E\,M}{2V}$: c'est la relation attendue.

PIÈGE
Écrire $C\,V = C_B\,V_E$ par habitude. Il faut deux ions hydroxyde pour une molécule d'acide tartrique : le facteur $\dfrac{1}{2}$ porte sur la quantité de $\mathrm{HO^-}$.

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

Données utiles $C_B = (4{,}2 \pm 0{,}2) \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 15{,}5 \pm 0{,}1$ mL (2.2) ; $V = 10{,}00 \pm 0{,}04$ mL ; $M = 150\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_m = \frac{C_B\, V_E\, M}{2V} = \frac{4{,}2 \times 10^{-2} \times 15{,}5 \times 150}{2 \times 10{,}00} = 4{,}88\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les deux volumes sont laissés en mL car seul leur rapport intervient.

La relation fournie donne directement l'incertitude U_{C_m}, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'énoncé la qualifie de « relative » par abus) :

$$U_{C_m} = 2 \times 4{,}88 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{4{,}2}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{15{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10{,}00}\right)^2} = 0{,}47\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

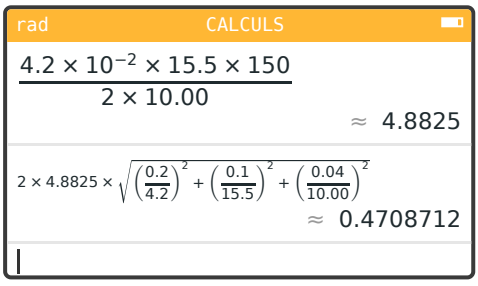
On arrondit l'incertitude par excès à un chiffre significatif, $U_{C_m} = 0{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, et la valeur au même rang : $C_m = 4{,}9 \pm 0{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$4{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \leqslant C_m \leqslant 5{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
Le terme $\frac{0{,}2}{4{,}2} \approx 4{,}8\ \%$ domine largement les deux autres ($0{,}6\ \%$ et $0{,}4\ \%$) : c'est la concentration de la soude qui limite la précision, pas la verrerie.

MÉTHODE
Résultat avec incertitude : calculer la valeur sans arrondir, calculer l'incertitude, l'arrondir par excès à un chiffre significatif, puis arrondir la valeur au même rang décimal.

À LA CALCULATRICE



2.6 Ce vin est-il propre à la consommation ?

Données utiles acidité totale maximale : $9{,}0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide tartrique équivalent ; $C_m \leqslant 5{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5)

Même la borne supérieure de l'encadrement, $5{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, reste inférieure à la limite de $9{,}0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'acidité totale respecte la norme : ce vin est propre à la consommation.

COMPRENDRE
Comparer à une norme se fait avec l'intervalle entier, pas avec la seule valeur centrale : ici la conclusion est sûre car tout l'encadrement est sous le seuil.

Spécialité : Dépollution des eaux

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

P On dispose de 60 g de carapaces de crevettes. Est-ce suffisant pour ramener 40 mL de la solution S_1 aux normes françaises de rejet en cuivre ? Sinon, quelle masse minimale de carapaces faut-il pour éliminer le cuivre de la solution ? Porter un regard critique sur le résultat.

Données utiles $A_0(1) = 1{,}26$ à 800 nm (doc. 2) ; norme française pour le cuivre : $0{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (doc. 3) ; 100 g de carapaces donnent 4 g de chitosane (doc. 4) ; $M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Démarche. On cherche la concentration en masse des ions Cu^{2+} dans le filtrat obtenu avec le chitosane tiré de 60 g de carapaces, puis on la compare à la norme.

1. Concentration initiale de S_1. D'après le document 1, le sulfate de cuivre absorbe fortement vers 800 nm, longueur d'onde retenue pour le document 2. Les points du document 2 sont alignés avec l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration, $A = k \times C$ (loi de Beer-Lambert). La droite passe par le point $(0{,}11\ ;\ 1{,}40)$:

$$k = \frac{1{,}40}{0{,}11} = 12{,}7\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad C_0 = \frac{A_0(1)}{k} = \frac{1{,}26}{12{,}7} = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration en masse : $t_0 = C_0 \times M(\text{Cu}) = 0{,}10 \times 63{,}5 \approx 6{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Masse de chitosane disponible. Le document 4 indique 4 g de chitosane pour 100 g de carapaces. Par proportionnalité :

$$m = \frac{4 \times 60}{100} = 2{,}4\ \text{g}$$

3. Concentration après traitement. Sur la courbe du cuivre, pour $m = 2{,}4$ g, on lit $\dfrac{A}{A_0} \approx 3\ \%$ (figure). Le filtrat est limpide et la mesure se fait à la même longueur d'onde : la loi de Beer-Lambert donne $\dfrac{C}{C_0} = \dfrac{A}{A_0}$, donc

$$t = 0{,}03 \times t_0 = 0{,}03 \times 6{,}35 \approx 0{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Comparaison à la norme. $2 \times 10^2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ est environ 400 fois supérieur à $0{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La lecture de 3 % est peu précise (entre 2 % et 4 %), mais aucune erreur de lecture ne peut expliquer un tel écart : **60 g de carapaces ne suffisent pas**.

5. Masse minimale de carapaces. Pour respecter la norme, il faut

$$\frac{A}{A_0} = \frac{t_{\text{norme}}}{t_0} = \frac{0{,}5 \times 10^{-3}}{6{,}35} = 8 \times 10^{-5} \text{ soit } 0{,}008\ \%$$

À l'échelle du graphique, ce rapport se confond avec zéro. La courbe du cuivre atteint 0 % pour 3 g de chitosane (à 2,8 g, il reste encore environ 0,5 %). Masse de carapaces correspondante :

$$m_c = \frac{3 \times 100}{4} = 75\ \text{g}$$

6. Regard critique.

- Le graphique ne permet pas de distinguer 0,008 % de 0 %, et l'absorbance correspondante ($A \approx 10^{-4}$) n'est pas mesurable avec un spectrophotomètre de lycée. On peut affirmer qu'il faut au moins 75 g, pas que la norme est réellement atteinte : il faudrait une méthode d'analyse plus sensible.

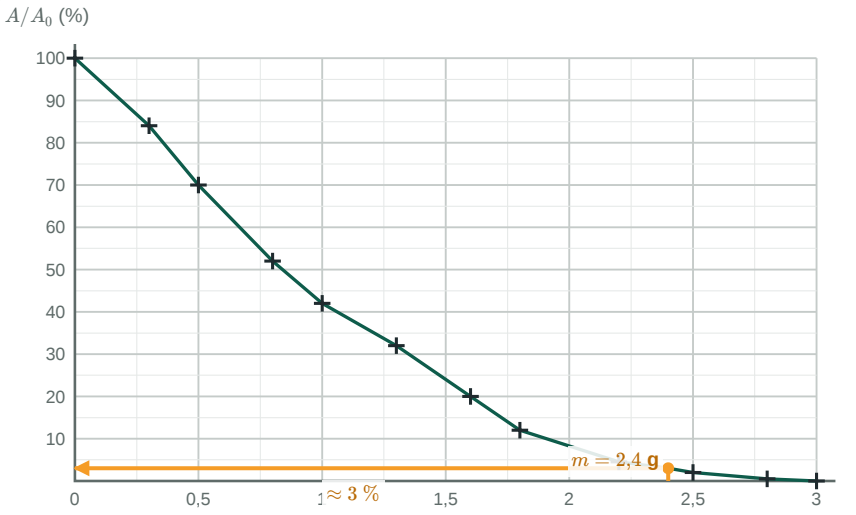
PIÈGE
Comparer des grandeurs qui n'ont pas la même unité : la norme est en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, le calcul sort en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Autre erreur : juger « 3 % » négligeable sans le convertir en concentration.

COMPRENDRE
La lecture du rapport (3 %) n'a qu'un chiffre significatif : t aussi. Le rapport A/A_0 est aussi la fraction du cuivre restée en solution : le volume de 40 mL ne sert donc pas au calcul.

MÉTHODE
Résolution de problème : écrire la grandeur à comparer (ici une concentration en masse et une norme), relier les documents un à un, conclure par une phrase chiffrée, puis discuter la précision des lectures graphiques.

- Le résultat ne vaut que pour 40 mL d'une solution à $0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit près de 13 000 fois la norme : une eau usée réelle est beaucoup moins concentrée.
- Le rendement de 4 g pour 100 g est celui d'une seule synthèse ; il peut varier d'un lot de carapaces à l'autre.

60 g de carapaces (2,4 g de chitosane) ne suffisent pas : il reste environ $0{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de cuivre pour une norme de $0{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut au moins 75 g de carapaces (3 g de chitosane).



P · Courbe du cuivre (graphique du sujet) : lecture de A/A_0 pour 2,4 g de chitosane

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.40}{0.11} \approx 12.72727$

$\frac{1.26}{12.7} \approx 0.0992126$

$0.10 \times 63.5 \approx 6.35$

$\frac{4 \times 60}{100} \approx 2.4$

$0.03 \times 6.35 \approx 0.1905$

$\frac{0.5 \times 10^{-3}}{6.35} \approx 7.874016 \times 10^{-5}$

$\frac{3 \times 100}{4} \approx 75$