Corrigé complet — Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme)

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

Ex 1	**Un peu de balistique** Mouvement dans un champ de pesanteur uniforme · Deuxième loi de Newton · Équations horaires · Chute libre parabolique · Quantité de mouvement · Système isolé	8 pts	1 h 20	9 questions	p. 2
Ex 2	**Nettoyage en archéologie** Ondes ultrasonores · Période et fréquence · Longueur d'onde et célérité · Dilution · Titrage acide-base · Oxydoréduction	7 pts	1 h 10	14 questions	p. 6
Ex 3	**La RMN en archéologie** Spectroscopie RMN du proton · Déplacement chimique · Courbe d'intégration · Multiplicité d'un signal · Protons équivalents · Nomenclature des acides carboxyliques	5 pts	50 min	2 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Comment restaurer un canon ancien ?** Électrolyse · Oxydation et réduction aux électrodes · Charge électrique et quantité d'électrons · Volume molaire d'un gaz · Sécurité au laboratoire · Résolution de problème	5 pts	50 min	1 questions	p. 14

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

Un peu de balistique

Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 1 **8 points** **Durée conseillée 1 h 20**

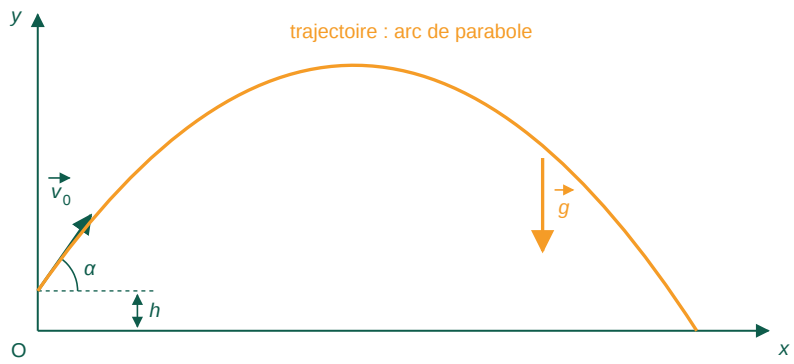
1.1 Représenter le vecteur champ de pesanteur $\vec{g}$ sur la figure 1 de l'annexe et tracer qualitativement l'allure de la trajectoire de la fusée éclairante.

Le champ de pesanteur $\vec{g}$ est vertical et dirigé vers le bas. Il est uniforme : on le trace identique en n'importe quel point.

La trajectoire est un arc de parabole qui part du point de coordonnées $(0\,;h)$, est tangent à $\vec{v}_0$ en ce point, passe par un sommet puis redescend jusqu'au sol ($y=0$).

Voir la figure 1 complétée : $\vec{g}$ vertical vers le bas, trajectoire parabolique tangente à $\vec{v}_0$ au départ.

PIÈGE
Faire partir la courbe de l'origine O. La fusée quitte le pistolet à la hauteur h, et la courbe doit être tangente à $\vec{v}_0$ en ce point.



1.1 · Figure 1 de l'annexe complétée : champ de pesanteur et allure de la trajectoire

1.2 En utilisant une loi de Newton que l'on énoncera, déterminer les coordonnées $a_x(t)$ et $a_y(t)$ du vecteur accélération de la fusée éclairante.

Système {fusée éclairante}, de masse m_f constante ; référentiel terrestre supposé galiléen.

Deuxième loi de Newton : dans un référentiel galiléen, la somme des forces extérieures appliquées à un système de masse constante est égale au produit de sa masse par l'accélération de son centre d'inertie : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m_f\,\vec{a}$.

Les actions de l'air sont négligées : la seule force est le poids $\vec{P} = m_f\,\vec{g}$ (chute libre).

$m_f\,\vec{g} = m_f\,\vec{a}$ donc $\vec{a} = \vec{g}$.

Comme $\vec{g}$ est vertical et de sens opposé à $\vec{j}$:

$a_x(t) = 0$ et $a_y(t) = -g$

PIÈGE
Écrire $a_y = g$. L'axe Oy est orienté vers le haut et $\vec{g}$ vers le bas : la coordonnée est négative.

COMPRENDRE
L'ancien programme énonçait cette loi sous la forme $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t}$, qui n'est plus au programme actuel de spécialité. À masse constante, elle redonne $m\,\vec{a}$.

1.3 En déduire les coordonnées $v_x(t)$ et $v_y(t)$ du vecteur vitesse, puis montrer que $x(t) = v_0\cos(\alpha)\,t$ et $y(t) = -\frac{g}{2}t^2 + v_0\sin(\alpha)\,t + h$.

$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$: on cherche les primitives de a_x et a_y.

$v_x(t) = C_1$ et $v_y(t) = -g\,t + C_2$

À $t = 0$, $\vec{v}(0) = \vec{v_0}$ a pour coordonnées $v_0\cos\alpha$ et $v_0\sin\alpha$, donc $C_1 = v_0\cos\alpha$ et $C_2 = v_0\sin\alpha$.

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

$\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}$: on cherche à nouveau les primitives.

$x(t) = v_0\cos(\alpha)\,t + C_3$ et $y(t) = -\frac{g}{2}t^2 + v_0\sin(\alpha)\,t + C_4$

À $t = 0$, la fusée est à la sortie du pistolet : $x(0) = 0$ et $y(0) = h$, donc $C_3 = 0$ et $C_4 = h$.

$x(t) = v_0\cos(\alpha)\,t$ et $y(t) = -\frac{g}{2}t^2 + v_0\sin(\alpha)\,t + h$: ce sont les équations attendues.

PIÈGE
Oublier la constante h dans $y(t)$: la fusée ne part pas de l'origine du repère.

MÉTHODE
Deux intégrations successives. À chacune, écrire la constante puis la déterminer avec la condition initiale correspondante : vitesse à $t = 0$ d'abord, position à $t = 0$ ensuite.

1.4 Déterminer la valeur de la durée du vol de la fusée éclairante.

Données utiles $g = 9{,}8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}$; $v_0 = 50\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$; $\alpha = 55^\circ$; $h = 1{,}8\ \mathrm{m}$

Le vol s'achève quand la fusée touche le sol : $y(t_{\text{vol}}) = 0$, soit

$$-\frac{g}{2}t_{\text{vol}}^2 + v_0\sin(\alpha)\,t_{\text{vol}} + h = 0$$

Discriminant : $\Delta = (v_0\sin\alpha)^2 + 2\,g\,h = (50\times\sin 55^\circ)^2 + 2\times 9{,}8\times 1{,}8 = 1{,}7\times 10^3\ \mathrm{m^2\cdot s^{-2}}$

$\Delta > 0$: il y a deux solutions, $\frac{v_0\sin\alpha - \sqrt{\Delta}}{g} = -0{,}044$ s et $\frac{v_0\sin\alpha + \sqrt{\Delta}}{g}$. Seule la solution positive a un sens physique :

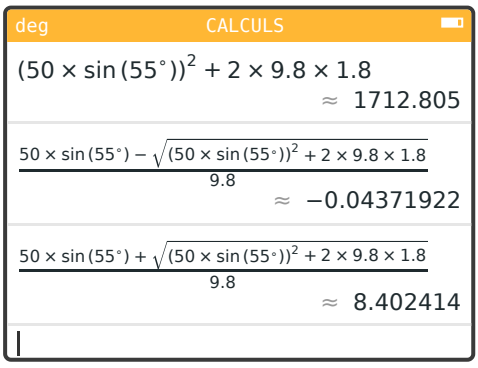
$$t_{\text{vol}} = \frac{50\times\sin 55^\circ + \sqrt{(50\times\sin 55^\circ)^2 + 2\times 9{,}8\times 1{,}8}}{9{,}8}$$

$t_{\text{vol}} = 8{,}4$ s

PIÈGE
Calculatrice en radians : $\sin 55$ donnerait une valeur négative. Vérifier le mode degrés avant tout calcul.

COMPRENDRE
Les données (g, v_0, α, h) ont deux chiffres significatifs : le résultat aussi. On garde les valeurs exactes dans la calculatrice et on n'arrondit qu'à la fin.

À LA CALCULATRICE



1.5 Calculer l'altitude à partir de laquelle la fusée commence à éclairer puis l'altitude à laquelle elle s'arrête. Ces valeurs paraissent-elles adaptées au but recherché ?

Données utiles allumage $1{,}0$ s après le départ ; éclairage pendant 6 s environ ; $t_{\text{vol}} = 8{,}4$ s (1.4)

La fusée s'allume à $t_1 = 1{,}0$ s :

$$y(t_1) = -\frac{9{,}8}{2} \times 1{,}0^2 + 50 \times \sin(55^\circ) \times 1{,}0 + 1{,}8 = 38 \text{ m}$$

Elle s'éteint à $t_2 = 1{,}0 + 6 = 7$ s :

$$y(t_2) = -\frac{9{,}8}{2} \times 7^2 + 50 \times \sin(55^\circ) \times 7 + 1{,}8 = 48 \text{ m}$$

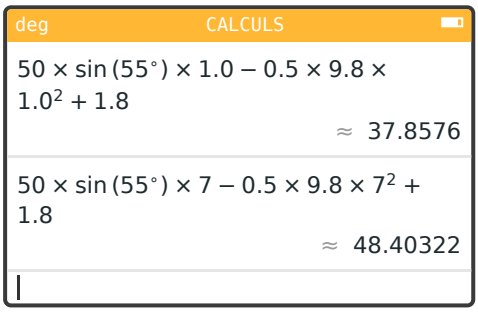
La fusée éclaire donc toujours à plusieurs dizaines de mètres du sol : elle est visible de loin et éclaire une zone étendue. De plus $t_2 < t_{\text{vol}}$: elle s'éteint avant de retomber au sol.

Début de l'éclairage à 38 m, fin à 48 m environ : ces altitudes sont adaptées à l'éclairage et à la signalisation.

PIÈGE
Prendre $t = 6$ s pour la fin de l'éclairage. Les 6 s se comptent à partir de l'allumage, donc $t_2 = 7$ s après le tir.

COMPRENDRE
La durée « 6 secondes environ » est peu précise : l'altitude de fin vaut une cinquantaine de mètres. Entre les deux instants, la fusée passe par le sommet de sa trajectoire.

À LA CALCULATRICE



2.1 Exprimer la quantité de mouvement totale $\vec{p}_0$ du système {fusée - pistolet} avant que la fusée ne quitte le pistolet, puis montrer qu'elle est égale au vecteur nul.

La quantité de mouvement du système est la somme de celles du pistolet et de la fusée :

$$\vec{p}_0 = m_p\,\vec{v}_{\text{pistolet}} + m_f\,\vec{v}_{\text{fusée}}$$

Avant le tir, la fusée est dans le pistolet et les deux ont la même vitesse $\vec{v}$: $\vec{p}_0 = (m_p + m_f)\,\vec{v}$.

Le pistolet est immobile dans le référentiel terrestre : $\vec{v} = \vec{0}$.

$$\vec{p}_0 = (m_p + m_f)\,\vec{v} = \vec{0}$$

COMPRENDRE
La quantité de mouvement $\vec{p} = m\,\vec{v}$ et sa conservation figuraient au programme de Terminale S ; elles ne sont plus au programme actuel de spécialité.

2.2.1 Que peut-on dire de la quantité de mouvement totale du système {fusée - pistolet} si on le considère comme isolé au cours de l'éjection de la fusée ?

Dans un référentiel galiléen, le vecteur quantité de mouvement d'un système isolé se conserve.

$\vec{p}_{\text{après}} = \vec{p}_0 = \vec{0}$: la quantité de mouvement totale reste nulle pendant et après l'éjection.

COMPRENDRE
Système isolé : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, donc $\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \vec{0}$. La poussée des gaz est une action intérieure au système : elle ne modifie pas $\vec{p}$.

2.2.2 En déduire l'expression vectorielle de la vitesse de recul $\vec{v}_p$ du pistolet juste après l'éjection, en fonction de m_p, m_f et $\vec{v}_0$.

Juste après l'éjection, la fusée a la vitesse $\vec{v}_0$ et le pistolet la vitesse $\vec{v}_p$:

$\vec{p}_{\text{après}} = m_p\,\vec{v}_p + m_f\,\vec{v}_0$

Conservation : $m_p\,\vec{v}_p + m_f\,\vec{v}_0 = \vec{0}$

$$\vec{v}_p = -\frac{m_f}{m_p}\,\vec{v}_0$$

COMPRENDRE
Le signe « $-$ » traduit le recul : le pistolet part dans le sens opposé à celui de la fusée, avec une vitesse d'autant plus faible qu'il est lourd devant elle.

2.2.3 La valeur réelle de la vitesse de recul est beaucoup plus faible que celle obtenue à la question précédente. Pourquoi ? Justifier.

Données utiles $m_f = 58$ g ; $m_p = 0{,}98$ kg ; $v_0 = 50\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Valeur prévue par le modèle : $v_p = \dfrac{m_f}{m_p}\,v_0 = \dfrac{0{,}058}{0{,}98} \times 50 = 3{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

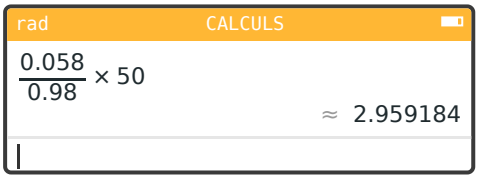
En réalité le système {fusée - pistolet} n'est pas isolé : le tireur tient fermement l'arme et sa main exerce sur le pistolet une force extérieure qui s'oppose au recul. La quantité de mouvement du système ne se conserve donc pas.

Le système n'est pas isolé (action de la main du tireur) : la vitesse de recul réelle est très inférieure à $3{,}0\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

PIÈGE
Laisser m_f en grammes avec m_p en kilogrammes : le rapport des masses exige la même unité.

COMPRENDRE
Autre lecture : la main et le bras reculent avec l'arme. La masse à mettre en mouvement est bien plus grande que m_p, donc la vitesse plus faible.

À LA CALCULATRICE



Nettoyage en archéologie

Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **7 points** **Durée conseillée 1 h 10**

1.1 Partie 1. Déterminer la période T du signal de la figure 1. Expliquer la méthode.

Pour limiter l'erreur de lecture, on mesure la durée du plus grand nombre possible de périodes.

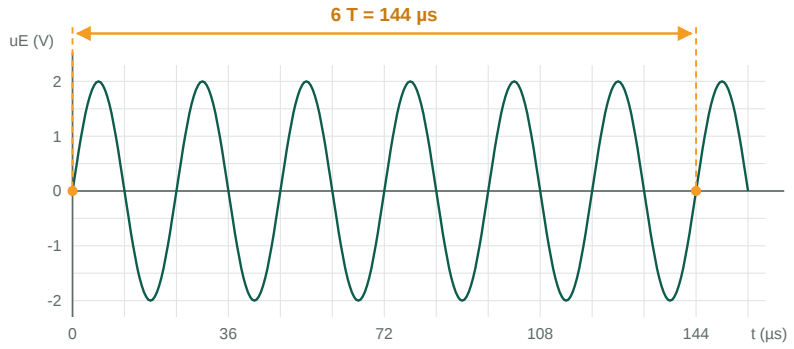
Le signal passe par zéro en montant à $t = 0$ et à $t = 144\ \mu s$; entre ces deux instants, on compte 6 périodes.

$$T = \frac{144}{6} = 24\ \mu s$$

$T = 24\ \mu s = 2{,}4 \times 10^{-5}\ \text{s}$

COMPRENDRE
Une lecture graphique donne ici deux chiffres significatifs : on garde donc deux chiffres pour T, puis pour la fréquence qui s'en déduit.

MÉTHODE
Repérer deux points identiques du signal (même valeur, même sens de variation) les plus éloignés possible, compter les périodes entre eux, puis diviser la durée lue par ce nombre.



1.1 · Figure 1 du sujet : six périodes entre deux passages par zéro en montant

1.2 En déduire la fréquence f des ultrasons. Comparer avec la valeur de référence.

Données utiles $T = 24\ \mu s$ (1.1) ; notice : 42 kHz à $\pm 2\ \%$

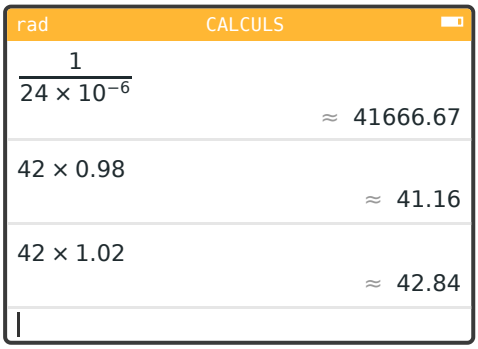
$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{24 \times 10^{-6}} = 4{,}2 \times 10^{4}\ \text{Hz}$$

La notice annonce 42 kHz à $\pm 2\ \%$, soit une fréquence comprise entre 41,2 kHz et 42,8 kHz. La valeur mesurée (41,7 kHz avant arrondi) est dans cet intervalle.

$f = 4{,}2 \times 10^{4}\ \text{Hz} = 42\ \text{kHz}$: valeur en accord avec la notice.

PIÈGE
Laisser T en microsecondes dans le calcul : $1/24$ ne donne pas des hertz. Il faut convertir, $24\ \mu s = 24 \times 10^{-6}$ s.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Définir la longueur d'onde λ.

La longueur d'onde est la distance parcourue par l'onde pendant une période T : $\lambda = v \times T$.

C'est aussi la plus petite distance entre deux points du milieu qui vibrent en phase.

COMPRENDRE
La période T est la périodicité dans le temps, la longueur d'onde λ la périodicité dans l'espace ; la célérité v relie les deux.

1.3.2 Déterminer la longueur d'onde λ à partir de l'expérience. Que peut-on faire pour augmenter la précision de la mesure ?

Données utiles déplacement du récepteur : 8 mm

Au départ les deux signaux sont en phase. Ils le redeviennent pour la première fois lorsque le récepteur a reculé d'exactement une longueur d'onde.

$\lambda = 8 \text{ mm}$

Pour gagner en précision, on recule le récepteur jusqu'à compter un grand nombre de retours en phase, par exemple dix. La distance mesurée vaut alors $d = 10\,\lambda$ et $\lambda = \dfrac{d}{10}$: l'erreur de lecture sur la règle est répartie sur dix longueurs d'onde.

MÉTHODE
Même idée qu'à la question 1.1 : pour une grandeur périodique, on mesure plusieurs motifs à la fois, puis on divise. L'incertitude sur un motif est divisée par le nombre de motifs.

1.3.3 Calculer la célérité v des ondes ultrasonores dans l'air. Expliquer un écart éventuel avec la valeur attendue.

Données utiles $\lambda = 8 \text{ mm}$ (1.3.2) ; $T = 24\ \mu\text{s}$ (1.1) ; valeur attendue : $340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25 °C ; mesures faites à 20 °C

$\lambda = v \times T$ donc $v = \dfrac{\lambda}{T}$

$$v = \frac{8 \times 10^{-3}}{24 \times 10^{-6}} = 333 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

La longueur d'onde n'est connue qu'avec un seul chiffre significatif, donc :

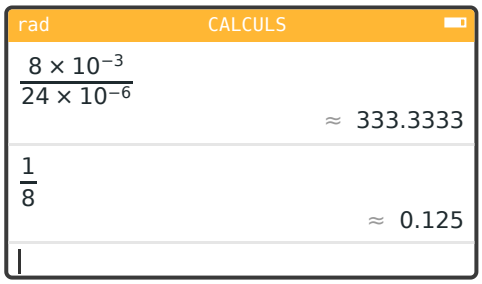
$v \approx 3 \times 10^{2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Cette valeur est un peu inférieure aux $340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ attendus. Deux raisons :

- la mesure de λ est peu précise : 1 mm d'erreur sur 8 mm représente déjà plus de 10 % ;
- la valeur de référence est donnée à 25 °C alors que l'expérience est faite à 20 °C, et la célérité du son dans l'air dépend de la température.

COMPRENDRE
L'écart relatif, $(340 - 333)/340 \approx 2\ \%$, est bien plus petit que l'incertitude de la mesure : le résultat est compatible avec la valeur attendue.

À LA CALCULATRICE



1.4 En utilisation normale, la longueur d'onde des ultrasons vaut 4 cm et non la valeur de la question 1.3.2. Expliquer cette différence.

Données utiles célérité dans l'eau : $v' = 1500\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $f = 42\ \text{kHz}$

En utilisation normale, les ultrasons se propagent dans l'eau de la cuve et non dans l'air.

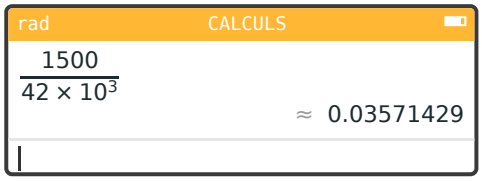
La fréquence est imposée par l'émetteur : elle ne change pas avec le milieu. La célérité, elle, dépend du milieu : elle est bien plus grande dans l'eau. Comme $\lambda = \dfrac{v}{f}$, la longueur d'onde est plus grande dans l'eau :

$$\lambda' = \frac{v'}{f} = \frac{1500}{42 \times 10^3} = 3{,}6 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

$\lambda' \approx 4\ \text{cm}$ dans l'eau, contre 8 mm dans l'air : la célérité a changé, pas la fréquence.

PIÈGE
Écrire que la fréquence change avec le milieu. C'est la source qui fixe f ; le milieu fixe v, et λ s'adapte.

À LA CALCULATRICE



2.1 Les ondes ultrasonores sont-elles des ondes mécaniques ?

Le document 2 décrit des compressions et des dépressions du liquide qui se propagent de proche en proche : c'est la propagation d'une perturbation dans un milieu matériel, sans transport de matière.

Oui, les ultrasons sont des ondes mécaniques : ils ont besoin d'un milieu matériel et ne se propagent pas dans le vide.

2.2 Choisir, parmi niveau d'intensité sonore, timbre, fréquence et vitesse de propagation dans le même milieu à la même température, la grandeur qui différencie ondes ultrasonores et ondes sonores.

Les sons audibles ont une fréquence comprise entre 20 Hz et 20 kHz ; les ultrasons ont une fréquence supérieure à 20 kHz (ici 42 kHz). Dans un même milieu, à la même température, les deux se propagent à la même célérité.

La grandeur qui les différencie est la **fréquence**.

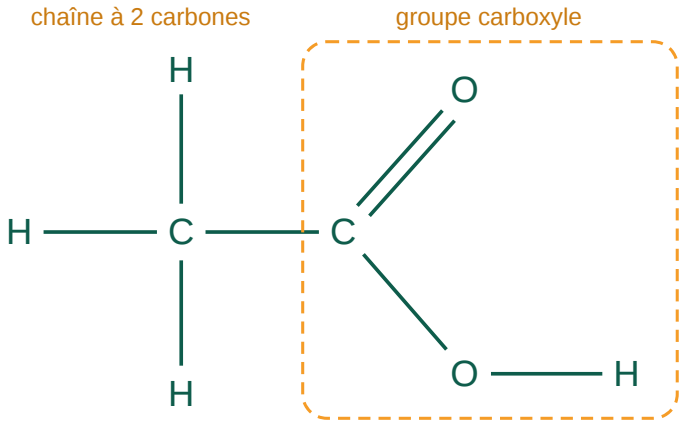
COMPRENDRE
Le timbre, cité dans la liste, relevait de l'ancien programme : il n'est plus étudié dans la spécialité actuelle. Le niveau d'intensité sonore, en décibels, l'est toujours.

1 Partie 2. Dessiner la formule développée de l'acide éthanoïque en justifiant la chaîne carbonée et le groupe caractéristique représentés.

- « éthan » : la chaîne carbonée comporte deux atomes de carbone, reliés par une liaison simple ;
- « acide …oïque » : la molécule porte le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ des acides carboxyliques, placé en bout de chaîne.

Acide éthanoïque : CH_3-COOH, dont la formule développée est tracée ci-dessous.

PIÈGE
Une formule développée montre toutes les liaisons, y compris $\text{C}-\text{H}$ et $\text{O}-\text{H}$. Écrire CH_3-COOH seul, c'est donner la formule semi-développée.



1 · Formule développée de l'acide éthanoïque

2 Écrire l'équation de la réaction chimique de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Données utiles couples acide éthanoïque / ion éthanoate et H_3O^+ / H_2O

L'acide éthanoïque cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base.

$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Acide faible : la réaction avec l'eau n'est pas totale, d'où la double flèche.

3.1 Rédiger avec précision le protocole à mettre en œuvre pour diluer dix fois le vinaigre.

Diluer dix fois, c'est préparer un volume de solution fille dix fois plus grand que le volume de vinaigre prélevé : par exemple 10,0 mL de vinaigre pour 100,0 mL de solution.

- Verser un peu de vinaigre dans un bécher.
- Y prélever 10,0 mL avec une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter, après l'avoir rincée au vinaigre.
- Verser ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Ajouter de l'eau distillée aux deux tiers environ, boucher et agiter.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et retourner plusieurs fois la fiole pour homogénéiser.

Pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 100,0 mL : $C_1 = \dfrac{C_0}{10}$.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : une dilution précise exige de la verrerie jaugée. Ne pas pipeter directement dans la bouteille.

3.2 À quoi sert la phénolphtaléine ?

La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique : incolore en milieu acide, elle devient rose en milieu basique.

Son changement de teinte permet de repérer l'équivalence du titrage, donc de lire $V_{Béq}$.

COMPRENDRE
Quelques gouttes suffisent : l'indicateur est lui-même une espèce acido-basique, et une grande quantité fausserait le volume équivalent.

3.3 Le titrage valide-t-il l'inscription de l'étiquette (vinaigre à 8°) ? Indiquer clairement la démarche.

Données utiles $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$ de vinaigre dilué dix fois ; $C_B = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{Béq} = 13{,}3\ \text{mL}$; densité du vinaigre : environ 1 ; $M(\text{C}) = 12{,}0$, $M(\text{H}) = 1{,}0$, $M(\text{O}) = 16{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réaction support du titrage :

$$\text{CH}_3\text{COOH}\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

Concentration du vinaigre dilué. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $C_1 \times V_A = C_B \times V_{Béq}$.

$$C_1 = \frac{C_B \times V_{Béq}}{V_A} = \frac{0{,}100 \times 13{,}3}{10{,}0} = 0{,}133\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Concentration du vinaigre. Il a été dilué dix fois : $C_0 = 10 \times C_1 = 1{,}33\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Masse d'acide dans 100 g de vinaigre. La densité vaut environ 1 : 100 g de vinaigre occupent $V = 100\ \text{mL} = 0{,}100\ \text{L}$.

$$M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 2\times 12{,}0 + 4\times 1{,}0 + 2\times 16{,}0 = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

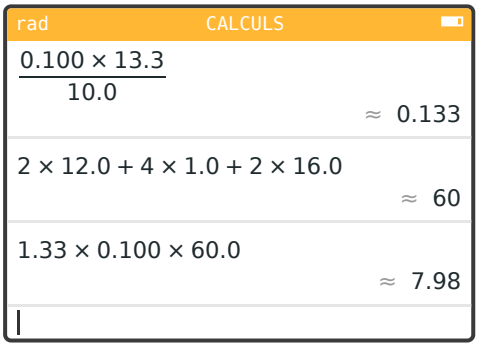
$$m = C_0 \times V \times M = 1{,}33 \times 0{,}100 \times 60{,}0 = 7{,}98\ \text{g}$$

$m \approx 8{,}0$ g d'acide pour 100 g de vinaigre : le degré est de 8°, l'étiquette est validée.

PIÈGE
Oublier le facteur 10 de la dilution : le titrage donne la concentration C_1 du vinaigre dilué, pas celle du vinaigre de la bouteille. On trouverait 0,8° au lieu de 8°.

MÉTHODE
Remonter de la définition : le degré est une masse dans 100 g. Il faut donc une concentration (titrage), un volume (densité) et une masse molaire, enchaînés par $m = C \times V \times M$.

À LA CALCULATRICE



4 Pourquoi vaut-il mieux ne pas nettoyer au vinaigre les pièces anciennes contenant du fer, de l'aluminium ou du nickel ? Appuyer la réponse par une équation de réaction.

Données utiles couples Fe^{2+} / Fe, Al^{3+} / Al, Ni^{2+} / Ni ; $\text{M}\,(\text{s}) + n\,\text{H}^+\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{M}^{n+}\,(\text{aq}) + \frac{n}{2}\,\text{H}_2\,(\text{g})$

Le vinaigre est une solution acide : il apporte des ions H^+ qui oxydent ces métaux. Le métal de la pièce passe en solution sous forme d'ions, avec dégagement de dihydrogène. Pour le fer ($n = 2$) :

$\text{Fe}\,(\text{s}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}\,(\text{aq}) + \text{H}_2\,(\text{g})$: la pièce elle-même est attaquée et perd de la matière.

De même pour le nickel ($n = 2$), et pour l'aluminium avec $n = 3$.

COMPRENDRE
C'est une réaction d'oxydoréduction : le métal cède des électrons (il est oxydé), les ions H^+ les captent (ils sont réduits en H_2). L'argent, l'or et le cuivre ne réagissent pas ainsi.

La RMN en archéologie

Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Sur le tableau de l'annexe, indiquer par une croix si chaque proposition est vraie ou fausse et préciser, le cas échéant, le numéro du document qui permet de choisir.

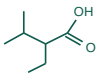
- Proposition 1 : **vraie** (connaissance du cours).
- Proposition 2 : **vraie** (règle des $(n+1)$-uplets, cours).
- Proposition 3 : **fausse**, documents 2 et 4. Le singulet à $\delta = 12{,}0$ ppm est dans le domaine des protons de $\mathrm{R-COOH}$ (10,5 – 12,5 ppm) ; le proton $\mathrm{R-OH}$ d'un alcool sort entre 0,7 et 5,5 ppm.
- Proposition 4 : **vraie**. Chaîne principale à 4 carbones portant le groupe carboxyle en C1, un groupe éthyle sur C2 et un groupe méthyle sur C3.
- Proposition 5 : **fausse**, document 1. L'acide pyruvique $\mathrm{CH_3-CO-COOH}$ compte 4 atomes d'hydrogène, répartis en deux groupes : les 3 H équivalents de $\mathrm{CH_3}$ et le H de COOH.

Vrai ; Vrai ; Faux (doc. 2 et 4) ; Vrai ; Faux (doc. 1)

PIÈGE
Proposition 5 : « 4 protons » ne veut pas dire « 4 protons équivalents ». Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique ; ils donnent alors un seul signal.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN figurait au programme de Terminale S ; elle ne fait plus partie du programme actuel de spécialité, qui conserve les spectroscopies infrarouge et UV-visible.

MÉTHODE
Pour vérifier une formule topologique : numéroter la chaîne la plus longue à partir du carbone du groupe carboxyle, puis situer chaque ramification et comparer avec le nom.

Propositions	Réponses	Document(s)
1. La hauteur de chaque saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents du signal.	Vrai ☒ Faux ☐	cours
2. Des protons équivalents ayant n protons voisins donnent un multiplet de (n+1) pics.	Vrai ☒ Faux ☐	cours
3. La substance n° 2 peut être de l'éthanol.	Vrai ☐ Faux ☒	2 et 4
4. L'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque a pour formule topologique : 	Vrai ☒ Faux ☐	cours
5. L'acide pyruvique présente 4 protons équivalents.	Vrai ☐ Faux ☒	1

1 · Annexe complétée (croix et numéros de documents en orange)

2 À partir de tous les documents et de vos connaissances, identifier quelle peut être la boisson présente dans la cruche, en justifiant clairement la démarche suivie.

Données utiles documents 1 à 5 ; sauts des courbes d'intégration lus en graduations de l'axe vertical

Démarche. Chaque spectre donne le nombre de groupes de protons équivalents (nombre de signaux), leurs proportions (sauts de la courbe d'intégration), le nombre de voisins (multiplicité) et la nature des protons (déplacement chimique, document 2). On cherche ensuite, dans le document 1, la molécule compatible.

Substance n° 1 (document 3). Trois signaux, sauts de 1, 2 et 3 graduations :

- singulet à 3,7 ppm, 1 H sans voisin : proton d'un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$;
- quadruplet à 3,3 ppm, 2 H ayant 3 voisins : groupe $-\mathrm{CH_2}-$ lié à un $\mathrm{CH_3}$;
- triplet à 1,2 ppm, 3 H ayant 2 voisins : groupe $\mathrm{CH_3}^-$ lié à un $\mathrm{CH_2}$.

Aucun signal au-delà de 10,5 ppm : ce n'est pas un acide carboxylique. La substance n° 1 est l'**éthanol** $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$.

PIÈGE
La courbe d'intégration donne des proportions, pas des nombres absolus de protons : 1, 2, 3 peut aussi signifier 2, 4, 6. On retient la plus petite hypothèse puis on la confronte aux molécules du document 1.

COMPRENDRE
Le proton de $-\mathrm{OH}$ ou de $-\mathrm{COOH}$ donne un singulet : il ne se couple pas avec les protons portés par les carbones voisins, et ceux-ci ne le comptent pas parmi leurs voisins.

MÉTHODE
Pour chaque spectre : compter les signaux, mesurer les sauts d'intégration, traduire la multiplicité en nombre de voisins ($n+1$ pics pour n voisins), puis situer les déplacements dans la table. Proposer la molécule, puis vérifier chaque signal.

Substance n° 2 (document 4). Trois signaux, sauts de 1, 2 et 3 graduations :

- singulet à 12,0 ppm, 1 H : proton d'un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$;
- quadruplet vers 2,4 ppm, 2 H ayant 3 voisins : $-\mathrm{CH_2}-$ voisin du groupe $\mathrm{C{=}O}$ (2,0 – 2,7 ppm) ;
- triplet à 1,0 ppm, 3 H ayant 2 voisins : $\mathrm{CH_3}^-$.

La substance n° 2 est l'**acide propanoïque** $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$.

Substance n° 3 (document 5). Six signaux, sauts de 0,5 ; 0,5 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 3,0 graduations, soit des proportions 1, 1, 1, 2, 3 et 6 (14 H au moins) :

- singulet à 11,5 ppm, 1 H : groupe $-\mathrm{COOH}$;
- quadruplet à 2,4 ppm, 1 H ayant 3 voisins, proche du $\mathrm{C{=}O}$;
- octuplet à 1,9 ppm, 1 H ayant 7 voisins ;
- quintuplet à 1,5 ppm, 2 H ayant 4 voisins ;
- triplet à 0,9 ppm, 3 H ayant 2 voisins ;
- doublet à 0,8 ppm, 6 H ayant 1 voisin : deux groupes $\mathrm{CH_3}$ portés par un même CH.

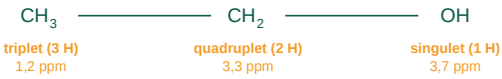
C'est un acide carboxylique à chaîne ramifiée. L'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque $\mathrm{(CH_3)_2CH-CH(C_2H_5)-COOH}$, de formule brute $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$, possède bien 14 H et les six groupes attendus : le H de C3 a $6+1=7$ voisins, le H de C2 en a $1+2=3$, le $\mathrm{CH_2}$ du groupe éthyle en a $3+1=4$. La substance n° 3 est l'**acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque**.

Synthèse. L'éthanol écarte le lait et l'eau. La bière contient de l'éthanol, mais ni l'acide propanoïque ni l'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque : d'après le document 1, seul le rhum réunit les trois espèces.

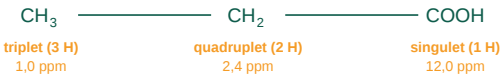
Regard critique. Trois substances seulement ont été isolées, alors que la boisson en contient d'autres (l'eau, par exemple) ; le document 1 ne cite que quelques espèces par boisson, et d'autres liquides pourraient contenir ces trois molécules. De plus, le quadruplet de l'éthanol sort à 3,3 ppm, légèrement en dessous du domaine 3,5 – 5,2 ppm annoncé pour $\mathrm{CH-O}$ dans le document 2 : ces domaines sont indicatifs. La conclusion est donc probable, pas certaine.

La cruche contenait très probablement du **rhum**.

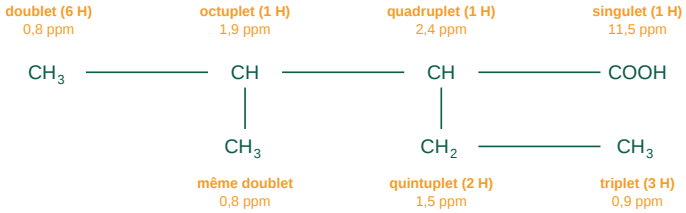
Substance n° 1 : éthanol



Substance n° 2 : acide propanoïque



Substance n° 3 : acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque



2 · Attribution des signaux des trois spectres

Spécialité : Comment restaurer un canon ancien ?

Bac S 2014 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

P Rédiger un « rapport de sécurité » pour le chef d'entreprise : décrire et expliquer, en une dizaine de lignes et avec un schéma, le dispositif de restauration du canon et les risques encourus ; déterminer le volume d'un gaz dégagé.

Données utiles $I = 7{,}5$ A ; $\Delta t \approx 700$ h ; $q = 9{,}65 \times 10^4$ C pour une mole d'électrons ; $V_m = 24{,}0$ L · mol^{-1} ; $I = \dfrac{Q}{\Delta t}$; couples des documents 1 et observations du document 3

Rapport de sécurité, à l'attention du chef d'entreprise

1. Dispositif. Le canon est plongé dans un bain d'eau salée (Na^+, Cl^-) et relié au pôle négatif du générateur : c'est la cathode. Une électrode inerte (graphite), reliée au pôle positif, sert d'anode. Le générateur impose $I = 7{,}5$ A pendant environ 700 h (voir schéma).

2. À la cathode (canon). Les électrons arrivent sur le canon : il s'y produit une réduction. Les ions Na^+ ne réagissent pas, c'est donc l'eau qui est réduite :

$$2\,H_2O\,(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2\,(g) + 2\,HO^-\,(aq)$$

Le document 3 le confirme : la phénolphtaléine rosit à la cathode (pH > 10), signe de la formation d'ions HO^-. Le gaz qui décolle la gangue est le dihydrogène.

3. À l'anode. Il s'y produit une oxydation. L'indigo se décolore dans le compartiment anodique (document 3) : il se forme du dichlore, et non du dioxygène.

$$2\,Cl^-\,(aq) \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2\,e^-$$

4. Volume de dihydrogène dégagé. Charge qui traverse le circuit : $Q = I \times \Delta t$, avec $\Delta t = 700 \times 3600$ s.

Quantité d'électrons échangés : $n(e^-) = \dfrac{Q}{q} = \dfrac{I \times \Delta t}{q}$.

D'après la demi-équation, il faut 2 moles d'électrons par mole de H_2 : $n(H_2) = \dfrac{n(e^-)}{2}$, donc

$$V(H_2) = n(H_2) \times V_m = \frac{I \times \Delta t \times V_m}{2\,q}$$

$$V(H_2) = \frac{7{,}5 \times 700 \times 3600 \times 24{,}0}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} = 2{,}4 \times 10^3 \text{ L}$$

Chaque mole de Cl_2 libère aussi 2 moles d'électrons : le volume de dichlore dégagé à l'anode est le même.

5. Risques et consignes.

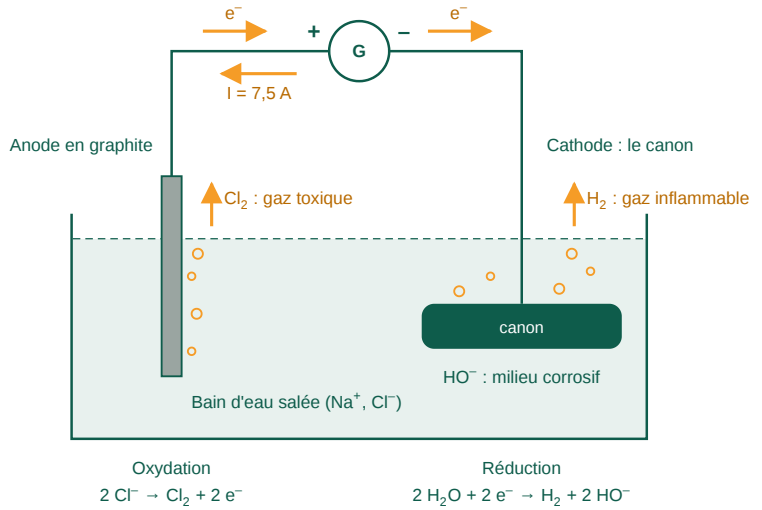
- Dihydrogène ($2{,}4$ m^3), gaz inflammable : aucune flamme ni étincelle, local ventilé.
- Dichlore ($2{,}4$ m^3), gaz toxique : aspiration au-dessus de l'anode, local aéré.
- Ions HO^-, corrosifs : gants et lunettes, bain à neutraliser avant tout rejet.
- Courant de $7{,}5$ A dans un milieu humide et conducteur : risque électrique, installation à isoler et à couper avant toute intervention.
- Une fois la gangue retirée, le canon redevient sensible à la corrosion : il doit être protégé.

PIÈGE
Laisser la durée en heures : dans $Q = I \times \Delta t$, Δt est en secondes. Oublier le facteur 2 entre électrons et gaz double le volume. Le canon est la cathode : il ne s'oxyde pas pendant l'électrolyse.

COMPRENDRE
I a deux chiffres significatifs : le volume s'écrit $2{,}4 \times 10^3$ L et non 2350 L. Le sujet demande le volume d'un seul gaz : traiter le dihydrogène ou le dichlore suffit.

MÉTHODE
Électrolyse : 1) cathode au pôle $-$, réduction ; anode au pôle $+$, oxydation ; 2) choisir les espèces grâce aux observations ; 3) $Q = I\,\Delta t$, puis $n(e^-) = Q/q$, puis la quantité de produit par la demi-équation.

$V(H_2) = V(Cl_2) = 2{,}4 \times 10^3\ \text{L} = 2{,}4\ \text{m}^3$: deux gaz dangereux (inflammable, toxique) et un bain corrosif, à traiter sous aspiration et loin de toute flamme.



P · Schéma du dispositif d'électrolyse : le canon est relié au pôle négatif du générateur

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$7.5 \times 700 \times 3600$
$\approx 1.89 \times 10^7$

$\dfrac{1.89 \times 10^7}{9.65 \times 10^4}$
≈ 195.8549

$\dfrac{7.5 \times 700 \times 3600 \times 24.0}{2 \times 9.65 \times 10^4}$
≈ 2350.259