Corrigé complet — Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme)

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

Ex 1	**Satellites de teledetection passive** Lois de Kepler · Mouvement circulaire uniforme · Satellite géostationnaire · Période de révolution · Transmission atmosphérique · Loi de Wien	10 pts	1 h 40	14 questions	p. 2
Ex 2	**Synthese de l'acetate d'ethyle** Groupes caractéristiques et nomenclature · Chauffage à reflux · Extraction et lavage · Rendement d'une synthèse · Mécanisme réactionnel et flèches courbes · Catalyse	5 pts	50 min	11 questions	p. 9
Ex 3	**Contrôles de la qualité d'un lait** Couple acide-base et diagramme de prédominance · Titrage acido-basique avec indicateur coloré · Équivalence et concentration en masse · Titrage conductimétrique · Titrage par précipitation	5 pts	50 min	9 questions	p. 13
Ex 4	**Spécialité : Eau potable ou non ?** Couple acide-base et prédominance · Spectre d'absorption UV-visible · Loi de Beer-Lambert · Dosage par étalonnage · Dilution · Incertitude de mesure	5 pts	50 min	3 questions	p. 17

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

Satellites de teledetection passive

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

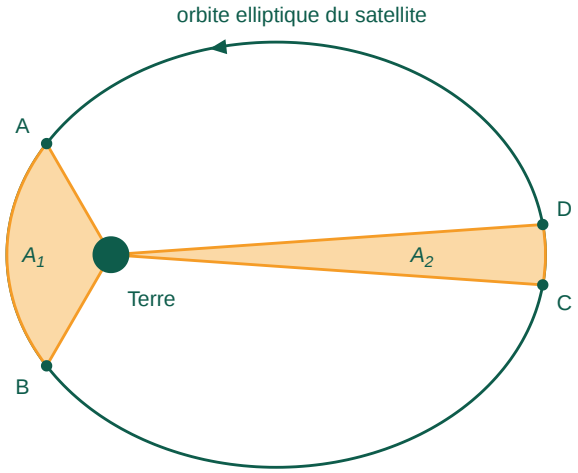
1.1 Énoncer la deuxième loi de Kepler (loi des aires) pour un satellite terrestre en mouvement elliptique et l'illustrer par un schéma.

Dans le référentiel géocentrique, le satellite décrit une ellipse dont le centre de la Terre est l'un des foyers.

Le segment qui joint le centre de la Terre au satellite balaie des aires égales pendant des durées égales.

PIÈGE
Sur le schéma, placer la Terre au centre de l'ellipse : elle doit être à un foyer, décalée sur le grand axe.

COMPRENDRE
Conséquence : le satellite va plus vite près de la Terre (arc AB long) que loin d'elle (arc CD court), puisque les deux arcs sont parcourus pendant la même durée.



Même durée de A à B que de C à D : les deux aires colorées sont égales.

1.1 · Loi des aires : deux aires balayées pendant la même durée

1.2 À l'aide de la deuxième loi de Kepler, caractériser la nature des mouvements de SPOT et de Météosat.

Les deux orbites sont circulaires, de centre le centre de la Terre : le segment Terre-satellite garde une longueur constante R.

Une aire balayée est alors un secteur de disque, proportionnel à l'arc parcouru $d = \alpha R$. Des aires égales pendant des durées égales imposent donc des arcs égaux pendant des durées égales : la valeur de la vitesse est constante.

SPOT et Météosat ont un mouvement **circulaire uniforme** dans le référentiel géocentrique.

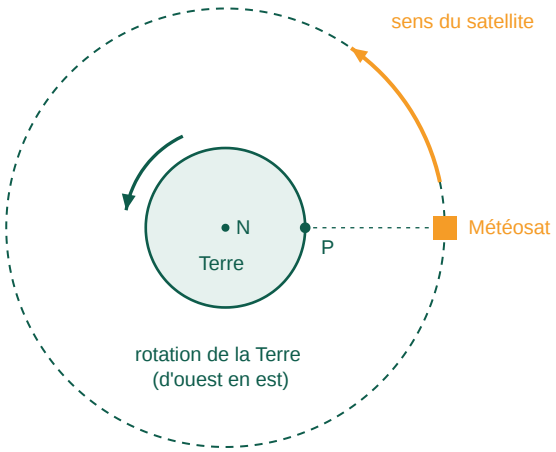
PIÈGE
Répondre seulement « circulaire » : c'est une donnée des documents. La loi des aires sert à justifier le mot « uniforme ».

1.3 Dans quel sens Météosat tourne-t-il autour de la Terre dans le référentiel géocentrique ? S'appuyer sur un dessin indiquant le sens de rotation de la Terre.

Météosat est géostationnaire : il reste à la verticale d'un même point P de l'équateur. Or P tourne avec la Terre, d'ouest en est, autour de l'axe des pôles.

Météosat tourne dans le plan de l'équateur, dans le même sens que la Terre sur elle-même : d'ouest en est.

COMPRENDRE
Immobile par rapport au sol ne veut pas dire immobile dans le référentiel géocentrique : le satellite y fait un tour par jour, comme le point P.



Vue de dessus du pôle Nord, plan de l'équateur : le satellite reste à la verticale de P.

1.3 · Météosat tourne dans le même sens que la Terre

1.4 Déterminer la valeur de la vitesse v du satellite SPOT dans le référentiel géocentrique.

Données utiles $R_T = 6{,}38 \times 10^3$ km ; $h_S = 832$ km ; $T_S = 101{,}4$ min

Le mouvement est circulaire uniforme (1.2) : SPOT parcourt le périmètre de son orbite, de rayon $R_T + h_S$, pendant une période T_S.

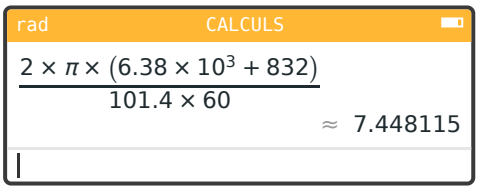
$$v = \frac{2\pi\,(R_T + h_S)}{T_S} = \frac{2\pi \times (6{,}38 \times 10^3 + 832)}{101{,}4 \times 60}$$

$v = 7{,}45\ \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $7{,}45 \times 10^3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

PIÈGE
Prendre l'altitude h_S pour rayon de l'orbite, ou laisser la période en minutes : le résultat serait alors en kilomètres par minute.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme R_T et h_S, données les moins précises du calcul.

À LA CALCULATRICE



1.5 Énoncer la troisième loi de Kepler pour un satellite terrestre en mouvement elliptique, en précisant chaque grandeur.

Pour tous les satellites de la Terre, le carré de la période de révolution est proportionnel au cube du demi-grand axe de l'orbite :

$$\frac{T^2}{a^3} = k$$

avec T la période de révolution du satellite (s), a le demi-grand axe de son ellipse (m) et k une constante, identique pour tous les satellites de la Terre.

COMPRENDRE
La constante ne dépend que de l'astre attracteur, ici la Terre. Pour une orbite circulaire, le demi-grand axe est le rayon de l'orbite.

1.6 En appliquant cette loi aux deux satellites, déduire la valeur de l'altitude h_M du satellite Météosat.

Données utiles $R_T = 6{,}38 \times 10^3$ km ; $h_S = 832$ km ; $T_S = 101{,}4$ min ; $T_M = 24$ h $= 1440$ min

Les orbites sont circulaires : $a = R_T + h$. Météosat est géostationnaire, sa période est celle de la rotation de la Terre : $T_M = 24$ h.

Même constante pour les deux satellites :

$$\frac{T_M^2}{(R_T+h_M)^3} = \frac{T_S^2}{(R_T+h_S)^3} \quad \text{d'où} \quad h_M = (R_T+h_S)\left(\frac{T_M}{T_S}\right)^{2/3} - R_T$$

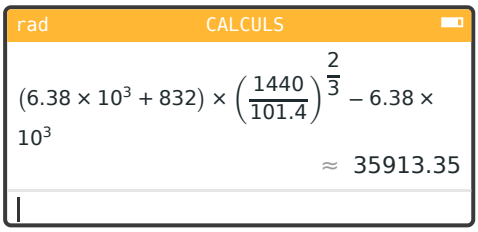
$$h_M = (6{,}38\times10^3 + 832)\times\left(\frac{1440}{101{,}4}\right)^{2/3} - 6{,}38\times10^3$$

$h_M = 3{,}59 \times 10^4$ km

PIÈGE
Oublier de retrancher R_T : $4{,}23 \times 10^4$ km est le rayon de l'orbite, pas l'altitude.

MÉTHODE
Dans un rapport de périodes, seule compte l'unité commune : les deux périodes en minutes suffisent. Les rayons restent en kilomètres, le résultat sort en kilomètres.

À LA CALCULATRICE



2.1 Évaluer la largeur de la fauchée.

Données utiles barrette de 6000 détecteurs ; un détecteur reçoit l'information d'un pixel de 10 m de côté

Les 6000 détecteurs sont alignés et chacun observe une zone de 10 m de large au sol :

$L = 6000 \times 10 = 6{,}0 \times 10^4$ m

La fauchée mesure environ 60 km de large, ce qui correspond bien à « plusieurs dizaines de kilomètres ».

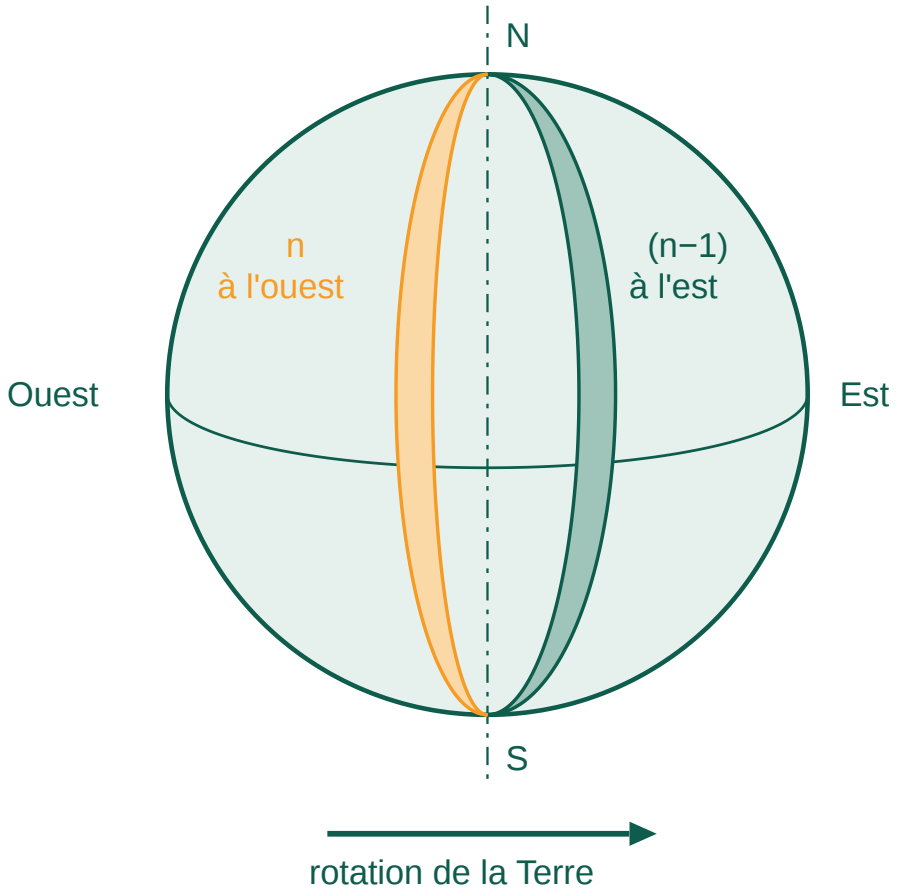
PIÈGE
Utiliser les 13 µm : c'est la taille du détecteur dans le satellite, pas celle de la zone observée au sol.

2.2 La fauchée de la n-ième révolution se situe-t-elle davantage à l'est ou à l'ouest de celle de la (n–1)-ième ? Illustrer par un schéma.

Dans le référentiel géocentrique, le plan de l'orbite de SPOT ne tourne presque pas pendant une révolution, alors que la Terre tourne sur elle-même d'ouest en est.

Quand le satellite revient au-dessus de l'équateur, la zone observée au tour précédent est partie vers l'est : il survole une région située plus à l'ouest.

La fauchée de la n-ième révolution est décalée vers l'**ouest**.



Le plan de l'orbite reste fixe ; le sol défile vers l'est sous le satellite.

2.2 · Décalage de la fauchée entre deux révolutions successives

2.3 De quel angle tourne la Terre entre deux révolutions du satellite ? En déduire la distance dont se déplace la fauchée au niveau de l'équateur.

Données utiles $T_S = 101{,}4$ min ; rotation de la Terre : un tour en 24 h ; $R_T = 6{,}38 \times 10^3$ km ; $d = \alpha R$

La Terre fait un tour (360°, soit 2π rad) en $24\ \text{h} = 1440$ min. Pendant une révolution de SPOT :

$\alpha = 360 \times \dfrac{101{,}4}{1440} = 25{,}35^\circ$ soit $\alpha = 2\pi \times \dfrac{101{,}4}{1440} = 0{,}4424$ rad

Un point de l'équateur décrit un arc de cercle de rayon R_T :

$d = \alpha\, R_T = 0{,}4424 \times 6{,}38 \times 10^3$

$\alpha = 25{,}35^\circ$ et $d = 2{,}82 \times 10^3$ km

PIÈGE
Appliquer $d = \alpha R$ avec l'angle en degrés : la relation des données exige des radians.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{360 \times 101.4}{1440} \approx 25.35$

$\frac{2 \times \pi \times 101.4}{1440} \approx 0.442441$

$\frac{2 \times \pi \times 101.4}{1440} \times 6.38 \times 10^3 \approx 2822.773$

2.4 Quelles sont les parties du globe les plus fréquemment couvertes par SPOT au cours d'un cycle orbital ?

L'orbite est quasi-polaire : à chaque révolution, quelle que soit la longitude survolée à l'équateur, le satellite passe près du pôle Nord puis près du pôle Sud. Les fauchées successives, écartées à l'équateur, se resserrent et se recouvrent aux hautes latitudes.

Les régions polaires sont les plus souvent couvertes.

2.5 Combien de révolutions SPOT doit-il effectuer pour réaliser une observation complète de la Terre ? Commenter au regard de la question 2.3.

Données utiles cycle orbital : 26 jours ; $T_S = 101{,}4$ min ; $d = 2{,}82 \times 10^3$ km (2.3) ; fauchée de 60 km (2.1)

L'observation est complète quand le satellite repasse au-dessus de la même région, soit après un cycle orbital de 26 jours :

$$N = \frac{26 \times 24 \times 60}{101{,}4} = 369$$

Commentaire : entre deux révolutions, la fauchée se décale de $2{,}82 \times 10^3$ km à l'équateur alors qu'elle ne mesure que 60 km. Deux passages successifs laissent donc une large zone non observée, que les révolutions des jours suivants viennent combler peu à peu. Il faut ainsi plusieurs centaines de révolutions.

$N \approx 369$ révolutions, soit environ $3{,}7 \times 10^2$

COMPRENDRE

La Terre tourne d'environ 25° par révolution : 14 révolutions par jour ne dessinent que 14 bandes étroites. Le décalage de ces bandes d'un jour à l'autre assure la couverture.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{26 \times 24 \times 60}{101.4} \approx 369.2308$

2.6 À l'aide du tableau des réflectances, quelles informations peut-on extraire des images 1 (rouge) et 2 (proche infrarouge) ? Montrer l'intérêt de disposer des deux images.

Données utiles réflectances rouge / proche infrarouge : eau 4 à 6 % / 0 à 2 % ; végétation 10 à 12 % / 35 à 40 % ; sol nu 20 à 22 % / 25 à 30 %

Plus la réflectance est grande, plus le flux capté est intense et plus la zone est claire sur l'image.

- **Végétation** : peu réfléchissante dans le rouge, très réfléchissante dans le proche infrarouge. Ce sont les parcelles sombres sur l'image 1 et très claires sur l'image 2.
- **Sol nu** : réflectance moyenne et voisine dans les deux gammes. Ce sont les parcelles claires sur l'image 1 qui restent assez claires sur l'image 2.
- **Eau** : réflectance très faible dans les deux gammes. Elle apparaît sombre sur l'image 1 et noire sur l'image 2.

Intérêt des deux images : dans le rouge seul, l'eau et la végétation sont toutes deux sombres ; dans le proche infrarouge seul, la végétation et le sol nu sont tous deux clairs.

C'est la comparaison des deux images qui permet d'attribuer chaque zone à l'eau, à la végétation ou au sol nu.

MÉTHODE
Pour exploiter un tableau de ce type, chercher ce qui change d'une colonne à l'autre : ici la végétation passe de sombre à très claire, c'est sa signature.

3.1 Pourquoi seule la télédétection sur les canaux C et D permet-elle d'obtenir des informations en provenance de la surface terrestre ?

Données utiles canal C : 0,4 à 1,1 µm ; canal E : 5,7 à 7,1 µm ; canal D : 10,5 à 12,5 µm ; courbe de transmission atmosphérique

Pour atteindre le satellite, un rayonnement issu du sol doit traverser l'atmosphère. D'après la courbe de transmission :

- canal C (0,4 à 1,1 µm) : la transmission est élevée, d'environ 50 % à près de 100 % ;
- canal D (10,5 à 12,5 µm) : la transmission est notable, de l'ordre de 50 % à 70 % ;
- canal E (5,7 à 7,1 µm) : la transmission est nulle, l'atmosphère absorbe tout le rayonnement venu du sol.

Seuls les canaux C et D correspondent à des domaines où l'atmosphère est transparente : le canal E ne reçoit rien de la surface.

PIÈGE
L'axe des longueurs d'onde n'est pas gradué régulièrement : repérer 5,7 et 7,1 µm entre les graduations 5, 6 et 8 avant de conclure.

COMPRENDRE
Le canal E capte le rayonnement de l'atmosphère elle-même, absorbé puis émis par la vapeur d'eau : d'où sa fonction, mesurer l'humidité.

3.2 Quelles raisons ont guidé le choix de la gamme de longueurs d'onde du canal D, compte tenu de sa fonction principale ? Des éléments quantitatifs sont attendus.

Données utiles canal D : 10,5 à 12,5 µm ; loi de Wien : $\lambda_{max}\,T = 2{,}90 \times 10^3$ µm·K ; $T = \theta + 273$

Première raison : l'atmosphère transmet les radiations de 10,5 à 12,5 µm (3.1), le rayonnement du sol et des nuages parvient donc au satellite.

Deuxième raison : cette gamme correspond aux températures à mesurer. D'après la loi de Wien, $T = \dfrac{2{,}90 \times 10^3}{\lambda_{max}}$:

$$T_1 = \frac{2{,}90 \times 10^3}{10{,}5} = 276 \text{ K, soit } \theta_1 = 276 - 273 = 3\ ^\circ\text{C}$$

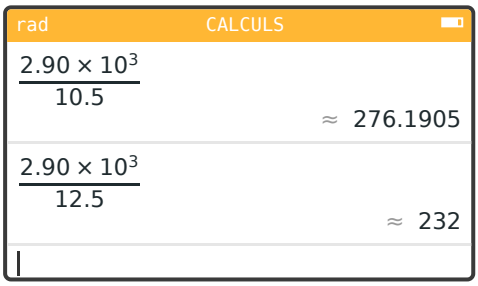
$$T_2 = \frac{2{,}90 \times 10^3}{12{,}5} = 232 \text{ K, soit } \theta_2 = 232 - 273 = -41\ ^\circ\text{C}$$

Le canal D contient le maximum d'émission des corps dont la température va de $-41\ ^\circ\text{C}$ à $3\ ^\circ\text{C}$: celles des nuages et des surfaces froides, dans une fenêtre de transparence de l'atmosphère.

COMPRENDRE
Un sol à 15 °C (288 K) émet au maximum vers 10 µm, juste sous la gamme : il rayonne encore fortement entre 10,5 et 12,5 µm, ce qui permet de mesurer aussi sa température.

COMPRENDRE
La loi de Wien et le rayonnement du corps noir ne figurent plus au programme actuel de la spécialité ; ici la relation est fournie par le sujet.

À LA CALCULATRICE



Synthese de l'acetate d'ethyle

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Identifier, en justifiant, les fonctions chimiques des molécules organiques qui interviennent dans la réaction de synthèse.

- Acide acétique CH_3-COOH : groupe carboxyle $-COOH$, donc fonction **acide carboxylique**.
- Éthanol CH_3-CH_2-OH : groupe hydroxyle $-OH$ porté par un carbone tétraédrique, donc fonction **alcool**.
- Acétate d'éthyle $CH_3-COO-CH_2-CH_3$: groupe $-COO-C$, donc fonction **ester**.

Acide carboxylique + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau.

PIÈGE
L'eau n'est pas une molécule organique : elle n'a pas à être classée. Une fonction se justifie en nommant ou en entourant le groupe caractéristique, pas seulement en donnant son nom.

1.2 Donner le nom de l'acétate d'éthyle en nomenclature officielle.

La chaîne issue de l'acide, liée au carbone du groupe ester, compte deux carbones : éthanoate. Le groupe lié à l'oxygène, issu de l'alcool, compte deux carbones : éthyle.

L'acétate d'éthyle est l'**éthanoate d'éthyle**.

MÉTHODE
Nom d'un ester $R-COO-R'$: la partie $R-COO$ donne « alcanoate » (on compte le carbone du groupe), la partie R' donne « d'alkyle ».

2.1 Choisir, en justifiant, le montage adapté à l'étape 1 et expliquer pourquoi les deux autres ne conviennent pas.

L'étape 1 demande un chauffage à reflux : un ballon chauffé, surmonté d'un réfrigérant vertical qui condense les vapeurs et les renvoie dans le ballon. C'est le montage B.

Les montages A (distillation fractionnée) et C (distillation simple) envoient les vapeurs condensées dans un autre récipient : ils servent à séparer des espèces et feraient sortir du ballon les plus volatiles.

Le montage **B** convient ; A et C sont des montages de distillation.

2.2 Proposer un titre pour chacune des trois étapes du protocole.

- Étape 1 : transformation chimique (synthèse de l'ester).
- Étape 2 : extraction de l'ester (séparation par décantation).
- Étape 3 : purification de l'ester (lavage, séchage, filtration).

Synthèse, puis extraction, puis purification.

2.3 Justifier quatre choix du protocole : acide sulfurique concentré, chauffage à reflux, mélange avec de l'eau salée, ajout d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Données utiles couple CO_2, H_2O / HCO_3^- ; température d'ébullition de l'ester : 77,1 °C ; solubilités du tableau

- **Acide sulfurique** : il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction ; il apporte des ions H^+ qui catalysent la réaction, donc la rendent plus rapide.
- **Chauffage à reflux** : la température est un facteur cinétique, chauffer accélère la transformation ; le reflux évite les pertes de matière, car les espèces vaporisées (l'ester bout dès 77,1 °C) sont condensées et reviennent dans le ballon.
- **Eau salée** : l'ester y est presque insoluble, alors que l'acide acétique, l'éthanol (et l'acide sulfurique) y sont très solubles. L'ester forme donc seul la phase organique, que la décantation sépare de la phase aqueuse. Avec de l'eau pure, une partie de l'ester serait perdue (87 g·L^{-1}).
- **Hydrogénocarbonate de sodium** : l'ion HCO_3^- est une base, qui élimine les acides restant dans la phase organique :

$$CH_3COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$$

L'ion éthanoate formé, soluble dans l'eau, passe dans la phase aqueuse.

Catalyser, accélérer sans pertes, séparer l'ester, puis éliminer les acides restants.

PIÈGE
Écrire que l'acide sulfurique ou le chauffage « augmente le rendement ». Un catalyseur et une élévation de température permettent ici d'atteindre plus vite l'état final, sans le modifier.

COMPRENDRE
La réaction avec HCO_3^- produit du dioxyde de carbone gazeux : c'est pourquoi le protocole demande de « laisser dégazer ». La surpression dans une ampoule fermée pourrait faire sauter le bouchon.

3.1 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse en expliquant la méthode.

Données utiles $V = 5{,}9$ mL de filtrat ; $\rho = 0{,}925\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M = 88{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n_i = 0{,}10$ mol de chaque réactif

Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale : $\eta = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$.

Quantité maximale : les nombres stœchiométriques valent tous 1 et le mélange est équimolaire, donc les réactifs sont en proportions stœchiométriques et $n_{\text{max}} = n_i = 0{,}10$ mol.

Quantité obtenue, en considérant que le filtrat est de l'ester pur :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$$

$$n_{\text{exp}} = \frac{0{,}925 \times 5{,}9}{88{,}1} = 6{,}2 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

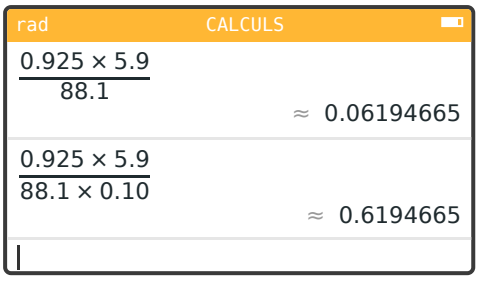
$$\eta = \frac{\rho V}{M\, n_i} = \frac{0{,}925 \times 5{,}9}{88{,}1 \times 0{,}10} = 0{,}62$$

$\eta = 0{,}62$, soit un rendement de 62 %.

PIÈGE
Utiliser la masse volumique ou la masse molaire de l'acide ou de l'éthanol. Le filtrat est l'ester : ce sont $\rho = 0{,}925\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et $M = 88{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ qu'il faut prendre.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V = 5{,}9$ mL et $n_i = 0{,}10$ mol, les données les moins précises. Un rendement inférieur à 100 % est cohérent avec la double flèche de l'équation : la transformation n'est pas totale.

À LA CALCULATRICE



3.2 Le rendement est-il égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation ? Commenter.

D'après l'équation, une mole d'éthanol consommée donne une mole d'ester formée. La proportion d'éthanol consommé est donc égale au rapport de la quantité d'ester **formée dans le ballon** à $n_{\max}$.

Le rendement, lui, utilise la quantité d'ester **recueillie** après l'étape 3. Or de l'ester est perdu entre-temps : dissous dans les phases aqueuses éliminées, resté sur la verrerie, le desséchant et le filtre.

L'affirmation n'est pas exacte : le rendement (62 %) est inférieur ou égal à la proportion d'éthanol consommé ; il ne lui serait égal que sans aucune perte.

COMPRENDRE
L'égalité suppose aussi que l'éthanol ne soit consommé que par la réaction étudiée, et que le filtrat soit de l'ester pur.

4.1 Indiquer les groupes d'atomes qui correspondent aux lettres R et R'.

Dans le mécanisme, $\mathrm{R{-}COOH}$ est l'acide acétique $\mathrm{CH_3{-}COOH}$ et $\mathrm{R'{-}OH}$ est l'éthanol $\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}OH}$.

R est le groupe méthyle $\mathrm{-CH_3}$; R' est le groupe éthyle $\mathrm{-CH_2{-}CH_3}$ (soit $\mathrm{-C_2H_5}$).

4.2 Compléter les étapes 1 à 5 avec une ou plusieurs flèches courbes si nécessaire, et dire ce que représentent ces flèches.

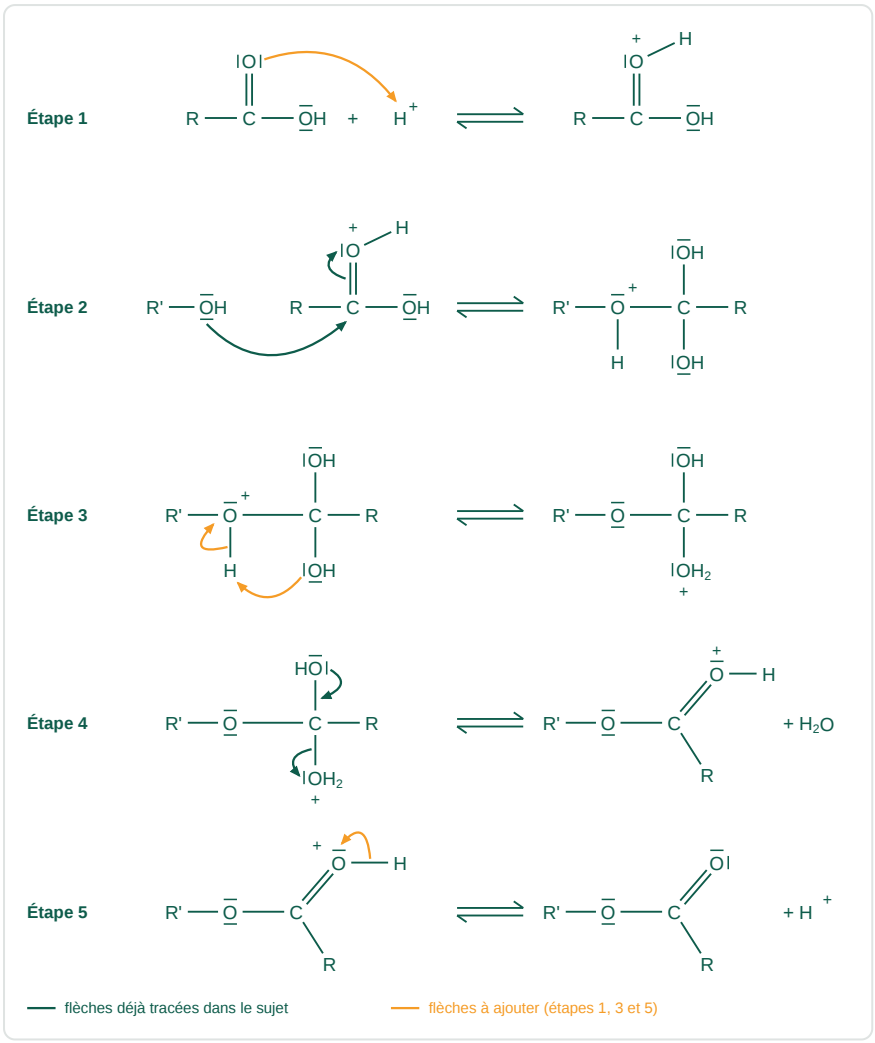
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part d'un site donneur (doublet non liant ou doublet liant) et pointe vers un site accepteur.

- Étape 1 : une flèche, d'un doublet non liant de l'oxygène du groupe $\mathrm{C{=}O}$ vers $\mathrm{H^+}$.
- Étapes 2 et 4 : déjà complètes, rien à ajouter.
- Étape 3 : deux flèches, l'une d'un doublet non liant de l'oxygène d'un groupe OH vers l'atome H lié à $\mathrm{O^+}$, l'autre de la liaison $\mathrm{O{-}H}$ rompue vers l'atome $\mathrm{O^+}$.
- Étape 5 : une flèche, de la liaison $\mathrm{O{-}H}$ vers l'atome $\mathrm{O^+}$.

Flèches à ajouter aux étapes 1, 3 et 5 (en orange sur l'annexe) ; chacune représente le transfert d'un doublet d'électrons.

PIÈGE
Faire partir la flèche de $\mathrm{H^+}$ ou de la charge positive. L'ion $\mathrm{H^+}$ n'a aucun électron : il est accepteur, la flèche arrive sur lui.

MÉTHODE
Comparer réactifs et produits de chaque étape : une liaison formée demande une flèche partant d'un doublet vers l'atome accepteur, une liaison rompue une flèche partant de cette liaison vers l'atome qui garde le doublet.



4.2 · Annexe complétée : mécanisme en cinq étapes

4.3 Donner la catégorie des réactions des étapes 2 et 4, dans le sens direct.

Étape 2 : deux espèces se lient pour n'en former qu'une seule, et la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ devient simple : c'est une addition.

Étape 4 : une seule espèce en donne deux (dont une molécule d'eau), et une double liaison $\mathrm{C{=}O}$ se forme : c'est une élimination.

Étape 2 : **addition** ; étape 4 : **élimination**.

COMPRENDRE

Une substitution aurait deux réactifs et deux produits, avec remplacement d'un groupe d'atomes par un autre. C'est le cas du bilan global : le groupe $-\mathrm{OH}$ de l'acide est remplacé par $-\mathrm{O}-\mathrm{R}'$.

4.4 D'après le mécanisme, indiquer le rôle joué par H^+ dans la synthèse de l'acétate d'éthyle. Commenter.

L'ion H^+ est consommé à l'étape 1 puis régénéré à l'étape 5 : il participe au mécanisme mais n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

H^+ est un **catalyseur** de la synthèse.

Commentaire : cela justifie l'ajout d'acide sulfurique dans le protocole. Une faible quantité suffit puisqu'il est régénéré ; il accélère la réaction sans modifier l'état final.

Contrôles de la qualité d'un lait

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Des ions lactate sont-ils présents dans un lait quel que soit son état de fraîcheur ? Justifier.

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{C_3H_6O_3/C_3H_5O_3^-}) = 3{,}9$; pH du lait compris entre 5,2 et 6,8 (tableau du document)

D'après le document, le pH d'un lait va de 6,8 (lait frais) à 5,2 environ (lait très acide, 55 à 60 °D). Dans tous les cas, $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a = 3{,}9$.

Or, pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, la base du couple prédomine sur l'acide.

Oui : l'ion lactate $\mathrm{C_3H_5O_3^-}$ est présent, et même prédominant devant l'acide lactique, quelle que soit la fraîcheur du lait.

MÉTHODE
Pour savoir quelle forme d'un couple domine, placer le pH sur un axe gradué de part et d'autre du $\mathrm{p}K_a$: acide à gauche, base à droite.

1.2 Écrire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.

L'acide lactique $\mathrm{C_3H_6O_3}$ (espèce titrée) cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'ion hydroxyde $\mathrm{HO^-}$ (espèce titrante) :

$$\mathrm{C_3H_6O_3\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_3H_5O_3^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer $\mathrm{Na^+}$ dans l'équation : cet ion est spectateur. Une réaction de titrage est totale, elle s'écrit avec une flèche simple.

1.3 Justifier le choix de la phénolphtaléine comme indicateur de fin de réaction.

Données utiles courbe de titrage de l'acide lactique par la soude ; zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine 8,0 – 10

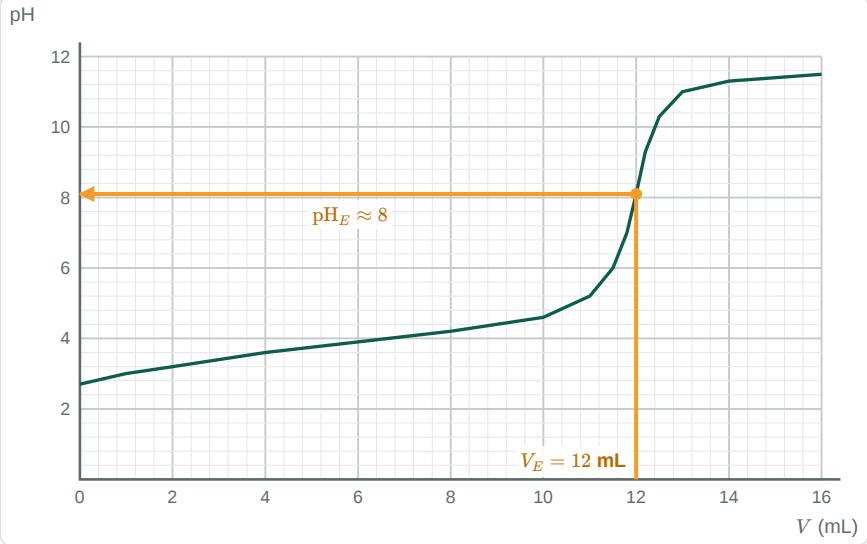
Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur la courbe fournie, le saut de pH se situe vers $V = 12$ mL et le pH à l'équivalence, lu au milieu du saut, vaut environ 8.

Cette valeur appartient à la zone de virage de la phénolphtaléine (8,0 – 10), pas à celles de l'hélianthine ni du bleu de bromothymol, qui changeraient de teinte avant l'équivalence.

$\mathrm{pH}_E \approx 8$ est dans la zone de virage 8,0 – 10 : la phénolphtaléine convient.

COMPRENDRE
Le pH à l'équivalence est supérieur à 7 car la solution contient alors l'ion lactate, qui est une base faible. C'est toujours le cas quand on titre un acide faible par une base forte.



1.3 · Courbe de titrage du sujet, avec la lecture du pH à l'équivalence

1.4 Pourquoi n'ajoute-t-on que deux gouttes de phénolphtaléine ?

La phénolphtaléine est elle-même un couple acide-base : sa forme acide (incolore) réagit avec les ions HO^- versés pour donner sa forme basique (rose).

En grande quantité, elle consommerait une part notable de la soude et le volume versé au virage serait surestimé.

Deux gouttes suffisent pour voir le changement de teinte sans fausser le volume équivalent.

1.5 Le lait dosé est-il frais ? Un raisonnement argumenté et des calculs rigoureux sont attendus.

Données utiles $V_L = 10{,}0$ mL de lait ; $C_B = 0{,}111 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 2{,}1 \pm 0{,}1$ mL ; 1 °D correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre ; lait frais si l'acidité est inférieure ou égale à 18 °D

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (1.2) : $n(C_3H_6O_3) = n(HO^-)$, soit $C_A V_L = C_B V_E$.

Concentration en quantité de matière d'acide lactique : $C_A = \dfrac{C_B V_E}{V_L}$.

Masse molaire : $M = 3 \times 12{,}0 + 6 \times 1{,}0 + 3 \times 16{,}0 = 90{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Concentration en masse : $t = C_A M = \dfrac{C_B V_E M}{V_L}$

$$t = \frac{0{,}111 \times 2{,}1 \times 90{,}0}{10{,}0} = 2{,}1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme 1 °D correspond à $0{,}1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, l'acidité du lait est de 21 °D.

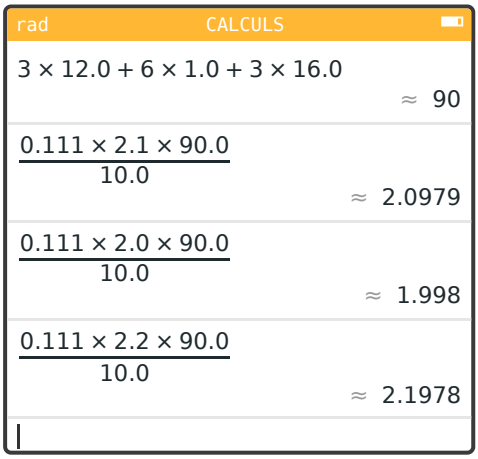
Avec V_E compris entre 2,0 mL et 2,2 mL, l'acidité est comprise entre 20 °D et 22 °D : elle dépasse 18 °D même en tenant compte de l'incertitude.

Acidité de 21 °D, supérieure à 18 °D : le lait n'est pas frais.

PIÈGE
Conclure sans utiliser l'incertitude. Ici la marge est faible (21 °D pour un seuil à 18 °D) : il faut vérifier que la borne basse, 20 °D, reste au-dessus du seuil.

COMPRENDRE
Le volume $V_E = 2{,}1$ mL n'a que deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit 2,1 g·L⁻¹, pas 2,10. Les volumes peuvent rester en mL car seul leur rapport intervient.

À LA CALCULATRICE



1.6 Quel intérêt pratique y a-t-il à choisir de la soude Dornic pour mesurer l'acidité d'un lait ?

Données utiles $C_B = 0{,}111\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 90{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.5) ; $V_L = 10{,}0\ \text{mL}$

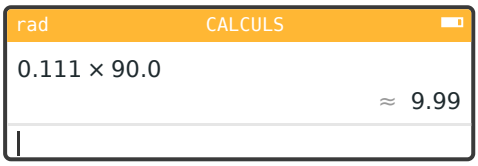
D'après 1.5, $t = \dfrac{C_B M}{V_L} \times V_E$, avec $C_B M = 0{,}111 \times 90{,}0 = 9{,}99 \approx 10\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour une prise de 10,0 mL de lait, t en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ a donc la même valeur que V_E en mL, et l'acidité en degrés Dornic vaut dix fois cette valeur.

Lecture directe, sans calcul : acidité (°D) $= 10 \times V_E$ (mL) ; chaque 0,1 mL de soude Dornic versé correspond à 1 °D.

MÉTHODE
Quand une concentration de réactif titrant a une valeur inhabituelle, chercher le produit ou le rapport simple qu'elle fait apparaître dans la relation à l'équivalence.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

Les ions argent (espèce titrante) réagissent avec les ions chlorure du lait (espèce titrée) pour former un solide :

$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$$

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation ne figure plus au programme actuel de spécialité. Le suivi conductimétrique et la relation à l'équivalence, eux, se traitent exactement comme dans un titrage acido-basique.

2.2 Parmi les quatre représentations graphiques proposées, laquelle représente l'allure de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier.

Données utiles $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6{,}19$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7{,}63$; $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7{,}14\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_E = 11{,}6\ \text{mL}$

Avant l'équivalence ($V < 11{,}6$ mL) : les ions Ag^+ versés sont consommés ; chaque ion Cl^- qui précipite est remplacé dans la solution par un ion NO_3^- apporté par le réactif titrant. Comme $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) < \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$, avec des valeurs proches, σ diminue légèrement.

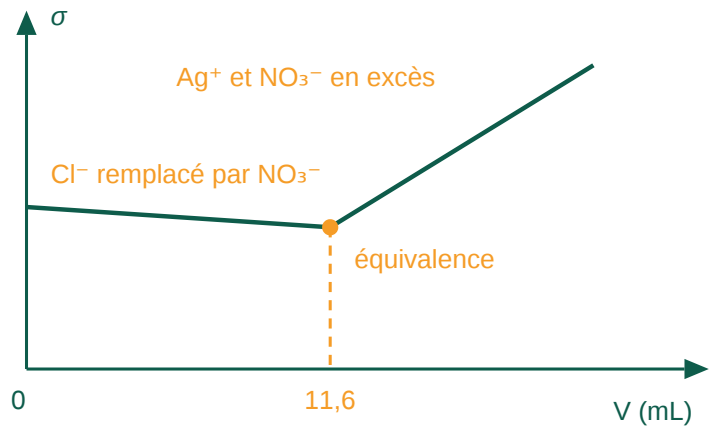
Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions Cl^- ; les ions Ag^+ et NO_3^- versés s'accumulent, donc σ augmente nettement.

La courbe est formée de deux portions de droite : pente faiblement négative, puis pente positive à partir de 11,6 mL.

C'est la proposition 3.

PIÈGE
Oublier les ions spectateurs. Les autres ions du lait ont une concentration constante et ne modifient pas les pentes, mais NO_3^- s'accumule dès le début et intervient dans les deux phases.

COMPRENDRE
Les 200 mL d'eau ajoutés rendent la dilution due au réactif versé négligeable : les concentrations varient alors linéairement avec V et l'on obtient des segments de droite. Cette eau ne change pas la quantité d'ions chlorure titrée.



2.2 · Proposition 3 : allure de la conductivité au cours du titrage

2.3 Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.

Données utiles $V_L = 20{,}0$ mL de lait ; $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 11{,}6 \pm 0{,}1$ mL ; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; lait normal : 0,8 à 1,2 g·L⁻¹ ; lait mammiteux : 1,4 g·L⁻¹ ou plus

À l'équivalence, d'après l'équation (2.1) : $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)$, soit $C_1 V_L = C_2 V_E$, où V_L est le volume de lait prélevé (l'eau ajoutée n'apporte pas d'ions chlorure).

Concentration en masse des ions chlorure : $t = C_1\, M(\text{Cl}) = \dfrac{C_2 V_E\, M(\text{Cl})}{V_L}$

$$t = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 11{,}6 \times 35{,}5}{20{,}0} = 1{,}03\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avec V_E compris entre 11,5 mL et 11,7 mL, t est comprise entre $1{,}02$ et $1{,}04\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette valeur se situe dans l'intervalle du lait normal (0,8 à 1,2 g·L⁻¹) et reste bien inférieure à $1{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t = 1{,}03\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} < 1{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: le lait n'est pas « mammiteux ».

PIÈGE
Diviser par 220 mL au lieu de 20,0 mL. L'eau déminéralisée dilue le lait sans changer la quantité d'ions chlorure : c'est le volume de lait prélevé qui compte.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{5.00 \times 10^{-2} \times 11.6 \times 35.5}{20.0} \approx 1.0295$

$\dfrac{5.00 \times 10^{-2} \times 11.5 \times 35.5}{20.0} \approx 1.020625$

$\dfrac{5.00 \times 10^{-2} \times 11.7 \times 35.5}{20.0} \approx 1.038375$

Spécialité : Eau potable ou non ?

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Question préalable. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par les étudiants, sous quelle forme se trouve le PNP dans les solutions ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{C_6H_5NO_3/C_6H_4NO_3^-}) = 7{,}2$; solution tampon de $\mathrm{pH} = 10{,}4$

Toutes les solutions mesurées (les solutions étalons S_i et la solution S') sont préparées avec une solution tampon : leur pH est fixé à $10{,}4$.

Or $\mathrm{pH} = 10{,}4 > \mathrm{p}K_a = 7{,}2$: c'est la base du couple qui prédomine. Plus précisément,

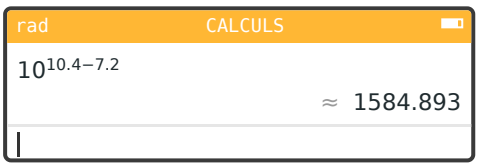
$$\frac{[\mathrm{C_6H_4NO_3^-}]}{[\mathrm{C_6H_5NO_3}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{3{,}2} \approx 1{,}6 \times 10^3$$

Le PNP se trouve presque uniquement sous sa forme basique, l'ion $\mathrm{C_6H_4NO_3^-}$ (la forme acide est environ 1600 fois moins concentrée).

PIÈGE
Répondre « sous forme aqueuse » ou « dissoute ». La question porte sur la forme acide ou basique du couple, pas sur l'état physique de l'espèce.

COMPRENDRE
Le tampon garantit que toutes les solutions contiennent la même espèce absorbante, dans les mêmes proportions. Sans lui, la part de forme basique varierait d'une solution à l'autre et l'étalonnage ne serait plus valable.

À LA CALCULATRICE



2 Question préalable. Pourquoi est-il justifié de choisir une radiation visible plutôt qu'une radiation ultraviolette pour les mesures d'absorbance ?

Données utiles document 2 : spectre 1 (pH = 5), spectre 2 (pH = 10) ; longueur d'onde de travail $\lambda = 400$ nm

D'après la question précédente, l'espèce présente est la forme basique : c'est le spectre 2 (milieu basique) qu'il faut regarder.

Ce spectre présente un maximum d'absorption vers $\lambda_{\max} \approx 405$ nm, avec $A \approx 0{,}37$: ce maximum est dans le domaine visible (400 à 800 nm). Dans l'ultraviolet, vers 300 à 320 nm, la forme basique absorbe très peu ($A \approx 0{,}02$ à $0{,}03$).

En se plaçant à 400 nm, tout près du maximum, l'absorbance mesurée est la plus grande possible pour une concentration donnée : la mesure est plus sensible et son incertitude relative plus faible.

La forme basique du PNP absorbe au maximum vers 405 nm, dans le visible : régler le spectrophotomètre sur 400 nm donne les mesures les plus précises.

COMPRENDRE
La forme acide (spectre 1) absorbe surtout dans l'ultraviolet, vers 320 nm, et moins fortement ($A \approx 0{,}17$ pour la même concentration). Travailler en milieu basique et dans le visible est donc doublement avantageux.

MÉTHODE
Pour un dosage par étalonnage spectrophotométrique, on règle toujours l'appareil sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce dosée, lue sur son spectre.

P Résolution de problème. L'eau E analysée par les étudiants est-elle potable ?

Données utiles $C_0 = 100\ \mathrm{mg \cdot L^{-1}}$; $V = 100{,}0$ mL ; tableau V_i, A du document 1 ; $A' = 0{,}570 \pm 0{,}010$; S est 100 fois plus concentrée que E ; seuils : $0{,}1\ \mathrm{\mu g \cdot L^{-1}}$ (Europe), $60\ \mathrm{\mu g \cdot L^{-1}}$ (EPA), $100\ \mathrm{\mu g \cdot L^{-1}}$ (Brésil)

Démarche. On trace la droite d'étalonnage $A = f(C)$, on en déduit la concentration massique C' de la solution S', on remonte à celle de S puis de l'eau E, et on compare au seuil en vigueur.

PIÈGE
Oublier l'une des deux dilutions inverses : S' est deux fois moins concentrée que S, et S cent fois plus concentrée que E. Attention aussi aux unités : la droite donne des $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$, les seuils sont en $\mathrm{\mu g \cdot L^{-1}}$.

1. Concentrations des solutions étalons. Lors d'une dilution, la masse de PNP se conserve : $C_0 \times V_i = C_i \times V$, soit $C_i = \dfrac{C_0 \times V_i}{V}$.

Pour S_1 : $C_1 = \dfrac{100 \times 1{,}0}{100{,}0} = 1{,}0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. De même : 2,0 ; 3,0 ; 5,0 et $7{,}5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour S_2 à S_5.

2. Droite d'étalonnage. Les points $(C_i\,;A_i)$ sont alignés sur une droite passant par l'origine : la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$ est vérifiée, avec $k = 0{,}1275 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ (modélisation à la calculatrice).

3. Concentration de S'. Lecture graphique pour $A' = 0{,}570$: $C' \approx 4{,}5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Par le calcul :

$$C' = \frac{A'}{k} = \frac{0{,}570}{0{,}1275} = 4{,}47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Concentration de S. S' est obtenue en mélangeant 50,0 mL de S et 50,0 mL de tampon : S est diluée deux fois, donc $C_S = 2 \times C' = 8{,}94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Concentration de l'eau E. S est cent fois plus concentrée que E :

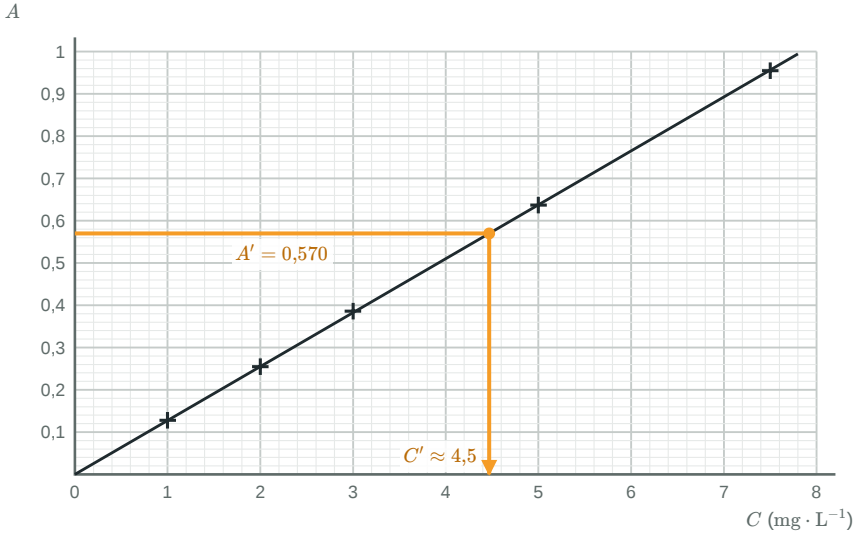
$$C_E = \frac{C_S}{100} = \frac{2 \times 4{,}47}{100} = 8{,}9 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 89 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. Incertitude. L'incertitude relative sur A' vaut $\dfrac{0{,}010}{0{,}570} = 1{,}8\,\%$; elle se reporte sur C_E, soit environ $2 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$: $C_E = (89 \pm 2) \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. Conclusion et regard critique. L'eau est destinée au continent américain et l'analyse est faite aux USA : le seuil à retenir est celui de l'EPA. Même en tenant compte de l'incertitude, $C_E > 60 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette eau respecterait en revanche la norme brésilienne ($100 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$) et dépasse très largement la norme européenne ($0{,}1 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le protocole est cohérent : le milieu tamponné fixe la forme du PNP, le blanc est fait avec le tampon, et A' se situe à l'intérieur de la gamme d'étalonnage (entre S_3 et S_4). On suppose qu'aucun PNP n'est perdu pendant l'évaporation, ce que rend plausible sa température d'ébullition élevée (279 °C).

$C_E = (89 \pm 2) \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1} > 60 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$: l'eau E n'est pas potable selon la norme américaine (EPA).



P · Droite d'étalonnage et lecture de la concentration de la solution S'

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs pour C_E : les volumes V_i n'en ont que deux et l'incertitude porte sur le chiffre des unités. L'évaporation préalable sert à amener l'absorbance dans un domaine mesurable : sans elle, A serait voisine de 0,01.

MÉTHODE

Dosage par étalonnage : 1) concentrations de la gamme ; 2) droite $A = k \times C$; 3) lecture ou calcul de la concentration inconnue ; 4) retour à l'échantillon d'origine en remontant chaque dilution ; 5) comparaison à la norme.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{100 \times 1.0}{100.0} \approx 1$$

$$\frac{0.570}{0.1275} \approx 4.470588$$

$$\frac{2 \times 4.47}{100} \approx 0.0894$$

$$\frac{0.010}{0.570} \times 100 \approx 1.754386$$