Corrigé complet — Bac S 2014 Liban (ancien programme)

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

Ex 1	**Du lait au yaourt** Groupes caractéristiques et nomenclature · Stéréoisomérie · Acide faible et diagramme de prédominance · Titrage colorimétrique · Exploitation de documents	6 pts	1 h	8 questions	p. 2
Ex 2	**Les débuts de l'électron en physique** Mouvement dans un champ électrique uniforme · Deuxième loi de Newton · Équation de trajectoire · Principe d'inertie · Quantification de la charge · Relation de de Broglie	9 pts	1 h 30	13 questions	p. 7
Ex 3	**Quelques alcools de l'industrie chimique** Polarité d'une molécule · Oxydant et réducteur · Isomérie Z/E · Addition et catalyse · Mécanisme et flèche courbe · Spectre de RMN	5 pts	50 min	12 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Tensioactifs** Espèce amphiphile · Micelle · Dilution · Conductimétrie · Concentration micellaire critique · Concentration en masse	5 pts	50 min	8 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.

Du lait au yaourt

Bac S 2014 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h**

1.1 Recopier la formule de l'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et justifier son nom officiel : acide 2-hydroxypropanoïque.

La molécule porte deux groupes caractéristiques : un groupe carboxyle $-COOH$ et un groupe hydroxyle $-OH$ (voir la formule annotée).

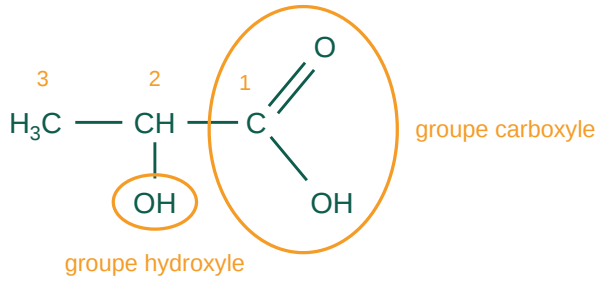
Justification du nom :

- la chaîne carbonée compte trois atomes de carbone : « propan » ;
- le groupe carboxyle, prioritaire, donne « acide …oïque » et son carbone porte le numéro 1 ;
- le groupe hydroxyle est fixé sur le carbone numéro 2 : « 2-hydroxy ».

Groupes carboxyle et hydroxyle ; chaîne à 3 carbones, $-OH$ sur le carbone 2 : acide 2-hydroxypropanoïque.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ ou seulement le $-OH$ de droite : le groupe carboxyle est l'ensemble $-COOH$. Son $-OH$ n'est pas un groupe hydroxyle d'alcool.

MÉTHODE
Pour justifier un nom : compter les carbones de la chaîne principale, repérer le groupe prioritaire qui fixe le suffixe et la numérotation, puis situer les autres groupes par leur numéro.



1.1 · Formule de l'acide lactique : groupes caractéristiques entourés, chaîne numérotée à partir du carbone du groupe carboxyle

1.2 Cette molécule possède-t-elle des stéréoisomères ? Si oui, donner leur représentation de Cram et indiquer la relation qui les lie.

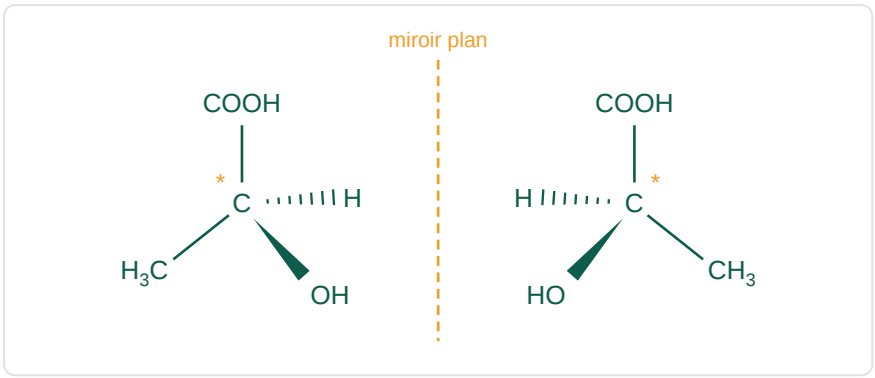
Le carbone numéro 2 est lié à quatre groupes différents : $-H$, $-OH$, $-CH_3$ et $-COOH$. C'est un carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous la forme de deux stéréoisomères, images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

Oui : deux stéréoisomères, qui sont des énantiomères.

PIÈGE
Dessiner deux fois la même molécule, simplement tournée. Pour obtenir l'énantiomère, tracer l'image dans un miroir ou échanger deux des quatre groupes, pas davantage.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, chiralité, énantiomères et représentation de Cram faisaient partie du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.



1.2 · Les deux énantiomères de l'acide lactique en représentation de Cram (carbone asymétrique repéré par *)

1.3.1 Le pH d'une solution d'acide lactique de concentration c vaut 3,4. L'acide lactique est-il un acide fort ou faible ?

Données utiles $c = 1{,}5\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 1{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3{,}4$

Un acide fort réagit totalement avec l'eau : on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$, donc

$$\text{pH} = -\log c = -\log\left(1{,}5 \times 10^{-3}\right) = 2{,}8$$

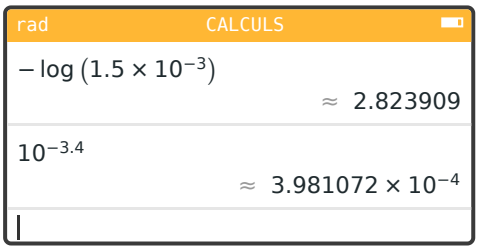
Le pH mesuré, 3,4, est plus grand que 2,8 : la solution contient moins d'ions oxonium que si la réaction était totale. La réaction de l'acide lactique avec l'eau est limitée.

$\text{pH} = 3{,}4 > -\log c = 2{,}8$: l'acide lactique est un acide faible.

PIÈGE
Convertir : $1{,}5\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $1{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sans conversion, on trouve un pH négatif.

COMPRENDRE
Autre rédaction : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3{,}4} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, inférieure à c. Deux chiffres significatifs, comme c ; un pH se donne avec une décimale ici, comme la valeur mesurée.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 Le pH d'un lait frais est voisin de 6,5. Quelle est l'espèce prédominante du couple acide lactique / ion lactate ? Justifier.

Données utiles $\text{p}K_a(\text{HA}/\text{A}^-) = 3{,}9$; $\text{pH} \approx 6{,}5$

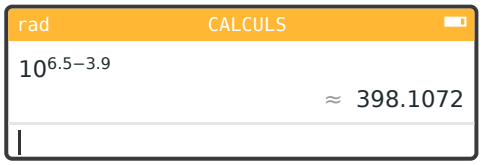
Pour un couple acide/base, la forme basique prédomine lorsque $\text{pH} > \text{p}K_a$.

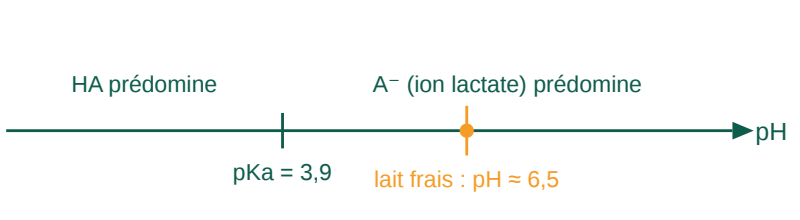
Ici $\text{pH} \approx 6{,}5 > \text{p}K_a = 3{,}9$.

Dans le lait frais, l'espèce prédominante est la base : l'ion lactate A^-.

COMPRENDRE
La relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\dfrac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ donne ici un rapport $10^{2{,}6} \approx 400$: l'acide lactique du lait frais est presque entièrement sous forme d'ion lactate.

À LA CALCULATRICE





1.3.2 · Diagramme de prédominance du couple acide lactique / ion lactate

2.1 Une coloration rose persistante apparaît pour un volume de solution titrante versé de 1,4 mL. À quoi correspond ce changement de couleur ?

Données utiles phénolphtaléine : $\mathrm{p}K_a = 8{,}2$, forme acide incolore, forme basique rose

Avant l'équivalence, les ions $\mathrm{HO^-}$ versés sont consommés par l'acide HA : le mélange reste trop peu basique et l'indicateur garde sa forme acide, incolore.

Dès que tout l'acide a réagi, les ions $\mathrm{HO^-}$ ajoutés ne sont plus consommés : le pH augmente brusquement et dépasse 8,2. La forme basique de la phénolphtaléine, rose, devient prédominante.

La coloration rose persistante repère l'équivalence du titrage : $V_E = 1{,}4\ \mathrm{mL}$.

PIÈGE
Le mot « persistante » compte : une teinte rose qui disparaît en agitant apparaît localement, là où tombe la goutte, avant l'équivalence.

2.2 En exploitant le résultat du titrage, déterminer si le lait analysé est frais selon la norme en vigueur.

Données utiles $V_A = 10{,}0\ \mathrm{mL}$; $c_B = 0{,}11\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_E = 1{,}4\ \mathrm{mL}$ (2.1) ; $M = 90\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; 1 °D correspond à $0{,}1\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$; lait frais : acidité inférieure à 18 °D

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

$$n(\mathrm{HA})_{\text{titré}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad c_A\,V_A = c_B\,V_E$$

La concentration en masse d'acide lactique vaut $t = c_A\,M$, donc :

$$t = \frac{c_B\,V_E}{V_A}\,M = \frac{0{,}11 \times 1{,}4}{10{,}0} \times 90 = 1{,}4\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$$

Acidité Dornic : $\dfrac{1{,}4}{0{,}1} = 14$ °D, valeur inférieure à 18 °D.

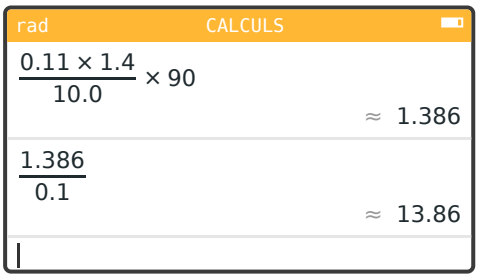
$t = 1{,}4\ \mathrm{g\cdot L^{-1}}$, soit $14\ ^\circ\mathrm{D} < 18\ ^\circ\mathrm{D}$: le lait analysé est frais.

PIÈGE
Le sujet original écrit l'équation $\mathrm{H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2\,H_2O}$. L'acide lactique étant faible (question 1), c'est lui qui réagit : $\mathrm{HA + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O}$. La relation à l'équivalence et le résultat sont inchangés.

COMPRENDRE
Tous les acides du lait sont titrés ensemble et comptés comme de l'acide lactique : c'est le sens de « équivalent d'acide lactique ». Résultat à deux chiffres significatifs, comme c_B, V_E et M.

MÉTHODE
Titrage puis norme : relation à l'équivalence, concentration en quantité, passage à la concentration en masse par $t = c\,M$, conversion dans l'unité de la norme, comparaison écrite.

À LA CALCULATRICE



2.3 Faire preuve d'esprit critique sur le dosage réalisé et proposer une amélioration.

Données utiles $V_E = 1{,}4\ \text{mL}$ (2.1) ; $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$

Critiques :

- le volume à l'équivalence est très petit. Si la burette est lue à 0,1 mL près, l'incertitude relative atteint $\dfrac{0{,}1}{1{,}4} \approx 7\ \%$, soit environ $1\ ^\circ\text{D}$ sur le résultat ;
- l'équivalence est repérée à la goutte près par un indicateur coloré, dans un lait opaque, et rien ne garantit que sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Amélioration : titrer un volume de lait plus grand avec la même soude, par exemple $100{,}0\ \text{mL}$, ce qui donnerait $V_E = 14\ \text{mL}$, et suivre le titrage au pH-mètre pour repérer l'équivalence sur la courbe.

> Volume équivalent trop faible (environ 7 % d'incertitude) : titrer un plus grand volume de lait, avec un suivi pH-métrique.

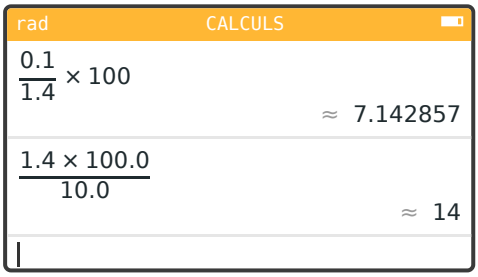
COMPRENDRE

Avec la soude Dornic, $c_B\,M = 0{,}11 \times 90 \approx 10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: pour 10,0 mL de lait, chaque dixième de millilitre versé correspond à $1\ ^\circ\text{D}$. La lecture est directe, mais peu précise.

MÉTHODE

Critiquer un titrage : regarder la taille du volume équivalent face à la précision de la burette, le choix de l'indicateur, la répétition de la mesure. Puis proposer un changement chiffré.

À LA CALCULATRICE



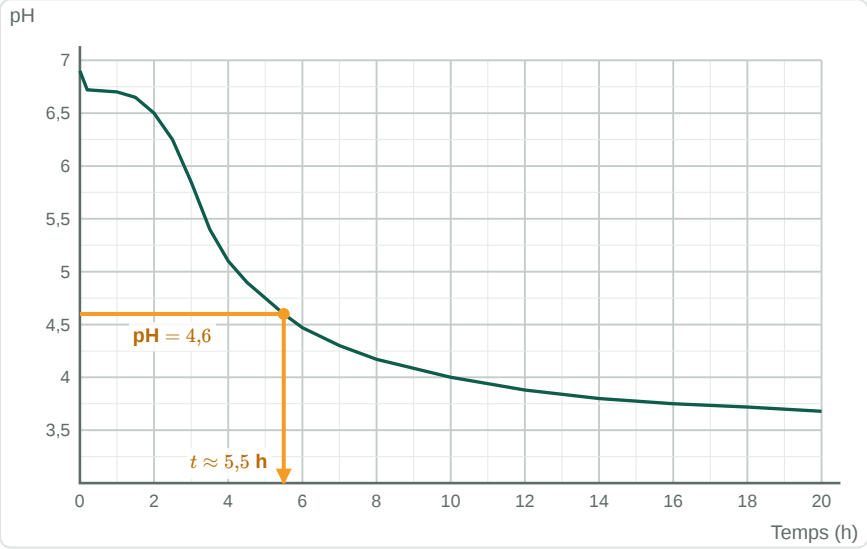
3 À l'aide des documents, déterminer la température la plus favorable à la formation du yaourt et la durée au bout de laquelle la consistance attendue est atteinte.

Données utiles document 4 : acidité de 0 à 240 min pour quatre températures ; document 5 : la caséine précipite pour $\mathrm{pH} < 4{,}6$; document 6 : courbe $\mathrm{pH} = f(t)$

Température. Le yaourt se forme quand les bactéries transforment le lactose en acide lactique (document 3) : l'acidité du lait doit augmenter. D'après le document 4, en 240 min l'acidité passe de 19 à 78 °D à 45 °C, soit $+59$ °D, contre $+2$ °D à 2 °C et à 25 °C et $+1$ °D à 80 °C. La transformation n'est efficace qu'à $\theta_3 = 45$ °C.

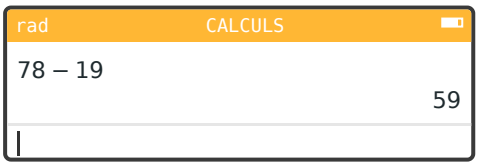
Durée. La texture du yaourt vient de la coagulation de la caséine, qui se produit lorsque le pH devient inférieur à 4,6 (document 5). Sur la courbe du document 6, le pH atteint 4,6 pour $t \approx 5{,}5$ h.

Température la plus favorable : 45 °C ; consistance du yaourt atteinte au bout de 5 à 6 heures.



3 · Document 6 du sujet, avec la lecture de la durée pour laquelle le pH atteint 4,6

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Lire la durée pour laquelle le pH se stabilise (vers 20 h) ou confondre minutes (document 4) et heures (document 6). Le critère est le passage sous 4,6.

COMPRENDRE
À 2 °C le froid bloque l'activité des bactéries ; à 80 °C elles sont détruites. À 45 °C, l'acidité ne démarre qu'après deux heures environ, ce que confirme le palier initial du document 6.

MÉTHODE
Résolution à partir de documents : citer le document utilisé pour chaque argument, donner le critère chiffré (ici $\mathrm{pH} < 4{,}6$), puis faire la lecture graphique en la traçant.

Les débuts de l'électron en physique

Bac S 2014 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Sur l'annexe, représenter sans souci d'échelle, en justifiant, la force $\vec{F}_e$ en un point de la trajectoire et le champ $\vec{E}$ en un point situé entre les plaques.

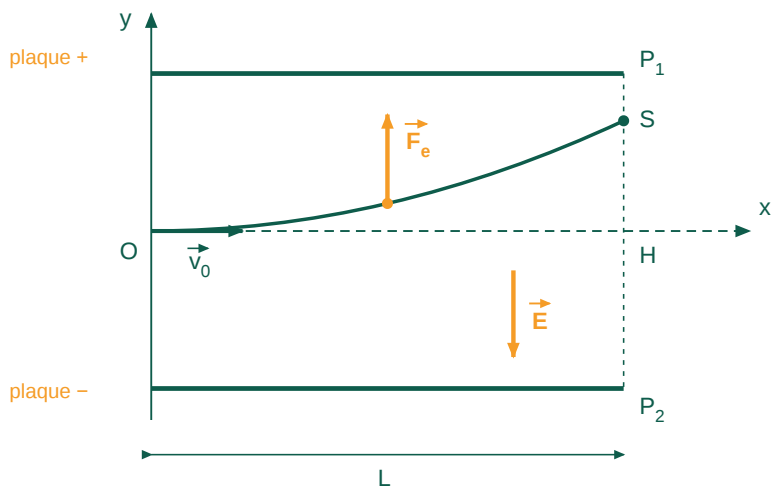
Sens de $\vec{F}_e$: l'électron n'est soumis qu'à cette force et sa trajectoire s'incurve vers la plaque P₁. La force est donc verticale (comme le champ, perpendiculaire aux plaques) et dirigée vers P₁, c'est-à-dire vers le haut.

Sens de $\vec{E}$: $\vec{F}_e = q\,\vec{E} = -e\,\vec{E}$ avec $-e < 0$. Le champ a la même direction que la force mais le sens opposé : il est vertical et dirigé vers P₂, vers le bas.

$\vec{F}_e$: verticale, vers P₁ ; $\vec{E}$: vertical, vers P₂.

PIÈGE
Tracer $\vec{F}_e$ tangente à la trajectoire : c'est la vitesse qui est tangente. La force garde ici la même direction et le même sens en tout point.

COMPRENDRE
Un champ électrique pointe vers la plaque chargée négativement : P₂ est donc la plaque négative et P₁ la plaque positive, celle qui attire l'électron.



1.1 · Annexe complétée : la force est vers P_1, le champ vers P_2

1.2 En utilisant la deuxième loi de Newton, déterminer les équations horaires $x(t)$ et $y(t)$ du mouvement de l'électron.

Système {électron}, de masse m_e constante ; référentiel terrestre supposé galiléen ; seule force : $\vec{F}_e = -e\,\vec{E}$.

Deuxième loi de Newton : $m_e\,\vec{a} = -e\,\vec{E}$, donc $\vec{a} = -\dfrac{e}{m_e}\,\vec{E}$. Comme $\vec{E} = -E\,\vec{j}$ (Q1.1) :

$$a_x = 0 \qquad a_y = \frac{e\,E}{m_e}$$

On intègre, avec $\vec{v}(0) = v_0\,\vec{i}$: $\quad v_x = v_0 \qquad v_y = \dfrac{e\,E}{m_e}\,t$

On intègre encore, l'électron étant en O à $t = 0$:

$$x(t) = v_0\,t \qquad y(t) = \frac{e\,E}{2\,m_e}\,t^2$$

PIÈGE
Oublier le signe de la charge. Ici $q = -e$ et $E_y = -E$: les deux signes « moins » se compensent et a_y est positive, en accord avec la déviation vers le haut.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : système, référentiel, forces, deuxième loi, projection de $\vec{a}$, puis deux intégrations en fixant chaque constante par les conditions initiales (vitesse puis position à $t = 0$).

1.3 Vérifier que la trajectoire de l'électron a pour équation $y = \dfrac{e\,E}{2\,m_e\,v_0^2}\,x^2$.

De $x = v_0\,t$ on tire $t = \dfrac{x}{v_0}$, que l'on reporte dans $y(t)$:

$$y = \frac{e\,E}{2\,m_e}\left(\frac{x}{v_0}\right)^2$$

$y = \dfrac{e\,E}{2\,m_e\,v_0^2}\,x^2$: c'est l'équation attendue (arc de parabole).

1.4 À la sortie des plaques, la déviation verticale vaut $SH = y_S$. Déterminer la valeur du rapport e/m_e dans cette expérience. Conclure.

Données utiles $y_S = 2{,}0 \times 10^{-2}$ m ; $L = 9{,}0 \times 10^{-2}$ m ; $v_0 = 2{,}4 \times 10^{7}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $E = 1{,}6 \times 10^{4}\ \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; valeurs admises : $m_e = 9{,}1093826 \times 10^{-31}$ kg, $e = 1{,}602176565 \times 10^{-19}$ C

Le point S, d'abscisse $x_S = L$, appartient à la trajectoire : $y_S = \dfrac{e\,E}{2\,m_e\,v_0^2}\,L^2$, d'où

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2\,y_S\,v_0^2}{E\,L^2} = \frac{2 \times 2{,}0 \times 10^{-2} \times (2{,}4 \times 10^{7})^2}{1{,}6 \times 10^{4} \times (9{,}0 \times 10^{-2})^2} = 1{,}8 \times 10^{11}\ \text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Avec les valeurs admises : $\dfrac{e}{m_e} = \dfrac{1{,}602176565 \times 10^{-19}}{9{,}1093826 \times 10^{-31}} = 1{,}76 \times 10^{11}\ \text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$.

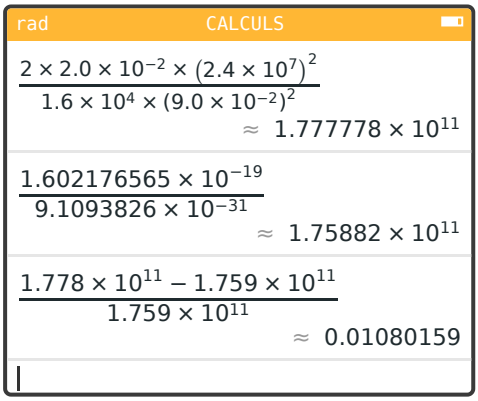
L'écart relatif est d'environ 1 % : à la précision des mesures (deux chiffres significatifs), les deux valeurs s'accordent.

$\dfrac{e}{m_e} = 1{,}8 \times 10^{11}\ \text{C}\cdot\text{kg}^{-1}$, en accord avec la valeur admise.

PIÈGE
Oublier le carré sur v_0 ou sur L, ou conclure sans comparer à la valeur admise : « Conclure » attend cette comparaison chiffrée.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs : le résultat aussi. Cette expérience ne donne que le rapport e/m_e ; ni e ni m_e ne peuvent en être tirés séparément.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 En l'absence de champ électrique, écrire la relation vectorielle entre la force de frottement et le poids lorsque la vitesse constante v_1 est atteinte. En déduire l'expression de v_1 en fonction de η, r, m et g.

Dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, la gouttelette a un mouvement rectiligne uniforme. D'après le principe d'inertie, les forces se compensent :

$$\vec{P} + \vec{f} = \vec{0} \quad \text{soit} \quad \vec{f} = -\vec{P}$$

Les deux forces ont donc la même norme : $6\,\pi\,\eta\,r\,v_1 = m\,g$.

$v_1 = \dfrac{m\,g}{6\,\pi\,\eta\,r}$

COMPRENDRE
Vitesse constante sur une droite signifie accélération nulle : la somme des forces est nulle. Cela ne veut pas dire qu'aucune force n'agit.

2.1.2 Sachant que $v_1 = \frac{2}{9}\frac{\rho g r^2}{\eta}$, déterminer le rayon r de la gouttelette qui parcourt une distance d pendant la durée Δt.

Données utiles $d = 2{,}11$ mm ; $\Delta t = 10{,}0$ s ; $\rho = 890\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $g = 9{,}8\ \text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\eta = 1{,}8\times10^{-5}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

La vitesse est constante : $v_1 = \frac{d}{\Delta t} = \frac{2{,}11\times10^{-3}}{10{,}0} = 2{,}11\times10^{-4}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

On isole r : $r = \sqrt{\frac{9\,\eta\,v_1}{2\,\rho\,g}}$

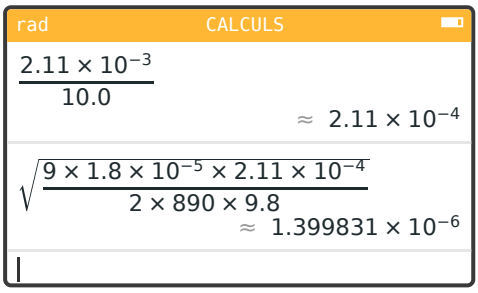
$$r = \sqrt{\frac{9\times1{,}8\times10^{-5}\times2{,}11\times10^{-4}}{2\times890\times9{,}8}} = 1{,}4\times10^{-6}\ \text{m}$$

$r = 1{,}4\times10^{-6}\ \text{m} = 1{,}4\ \mu\text{m}$

PIÈGE
Laisser la distance en millimètres, ou oublier la racine carrée. Le résultat se limite à deux chiffres significatifs, comme g et η.

COMPRENDRE
Ce rayon est cohérent avec ceux du document 3 (de 1,2 à 1,6 µm) : trop petit pour être mesuré directement au microscope, d'où le passage par la vitesse de chute.

À LA CALCULATRICE



2.1.3 La gouttelette ne doit pas être trop rapide pour faciliter la mesure au microscope. Est-il préférable de sélectionner une grosse ou une petite gouttelette ?

D'après $v_1 = \frac{2}{9}\frac{\rho g r^2}{\eta}$, avec ρ, g et η fixés, la vitesse de chute est proportionnelle à r^2 : plus le rayon est petit, plus la gouttelette tombe lentement.

Il est préférable de choisir une petite gouttelette.

2.2.1 Les gouttelettes n°2 et n°5 ont la même vitesse de descente v_1 mais des vitesses de remontée v_2 différentes. Déterminer sans calcul le rayon de la gouttelette n°5 en justifiant. Pourquoi leurs vitesses de remontée sont-elles différentes ?

La vitesse de descente $v_1 = \frac{2}{9}\frac{\rho g r^2}{\eta}$ ne dépend que du rayon, les autres grandeurs étant les mêmes pour toutes les gouttelettes. Même vitesse v_1, donc même rayon : $r_5 = r_2$.

D'après $q = -\frac{6\,\pi\,\eta\,r\,(v_1 + v_2)}{E}$, deux gouttelettes de même rayon et de même v_1, placées dans le même champ, n'ont des vitesses v_2 différentes que si leurs charges sont différentes. C'est le cas dans le document 3 : $-8{,}0\times10^{-19}$ C pour la n°2 et $-9{,}6\times10^{-19}$ C pour la n°5.

$r_5 = 1{,}3\ \mu\text{m}$; les vitesses de remontée diffèrent parce que les charges diffèrent.

COMPRENDRE
La gouttelette n°5, plus chargée en valeur absolue, subit une force électrique plus grande : elle remonte plus vite (2,53 contre 1,81, en $10^{-4}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

2.2.2 Montrer, à partir du document 3, que la charge des gouttelettes est quantifiée, c'est-à-dire multiple d'une même charge élémentaire égale à $1{,}6 \times 10^{-19}$ C.

Données utiles charges q du document 3 ; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

On calcule le rapport $\dfrac{|q|}{e}$ pour chaque gouttelette :

- n°1 : $\dfrac{6{,}4 \times 10^{-19}}{1{,}6 \times 10^{-19}} = 4{,}0$
- n°2 : $\dfrac{8{,}0 \times 10^{-19}}{1{,}6 \times 10^{-19}} = 5{,}0$
- n°3 et n°5 : $\dfrac{9{,}6 \times 10^{-19}}{1{,}6 \times 10^{-19}} = 6{,}0$
- n°4 : $\dfrac{1{,}6 \times 10^{-18}}{1{,}6 \times 10^{-19}} = 10$

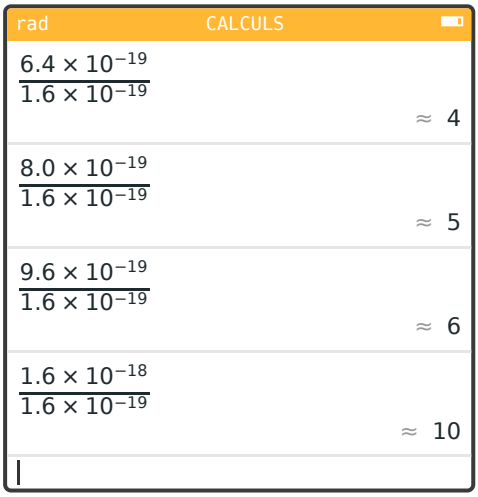
Chaque rapport est un nombre entier n : toutes les charges s'écrivent $q = -n\,e$.

$|q| = n\,e$ avec $n = 4$; 5 ; 6 ; 10 ; 6 : la charge est quantifiée.

PIÈGE
Se contenter d'un seul rapport, ou oublier la n°4 dont la charge est donnée en 10^{-18} C. Il faut traiter toutes les gouttelettes pour conclure.

COMPRENDRE
Une gouttelette porte un nombre entier d'électrons excédentaires (ici 4, 5, 6 ou 10) : aucune charge n'est une fraction de e.

À LA CALCULATRICE



2.3 En quoi le protocole de l'expérience effectuée par Millikan diffère-t-il de celui réalisé au laboratoire par J.J. Thomson ?

Thomson étudie un faisceau d'électrons en mouvement : il mesure sa déviation dans un champ électrique de valeur fixée, le poids n'intervenant pas. Il n'obtient que le rapport e/m_e.

Millikan étudie des gouttelettes d'huile chargées : il augmente le champ électrique jusqu'à les immobiliser, la force électrique compensant alors le poids. Cet équilibre lui donne la charge elle-même.

Thomson : déviation d'un faisceau d'électrons, champ fixé, rapport e/m_e. Millikan : gouttelettes immobilisées par un champ ajusté, charge e.

COMPRENDRE
L'expérience du document 2 diffère aussi de celle de Millikan : la gouttelette n'y est pas immobilisée, on mesure deux vitesses constantes, v_1 sans champ puis v_2 avec champ.

3.1 Quelle information sur la nature de l'électron l'expérience de diffraction donne-t-elle ?

La diffraction est un phénomène caractéristique des ondes. Un faisceau d'électrons qui se diffracte sur un cristal se comporte donc comme une onde.

L'électron, connu comme particule, possède aussi un caractère ondulatoire.

3.2 Calculer la longueur d'onde λ associée (onde de matière) à un électron de vitesse v.

Données utiles $v = 4{,}4 \times 10^{6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s ; $m_e = 9{,}1093826 \times 10^{-31}$ kg

Relation de de Broglie : $\lambda = \dfrac{h}{p}$, avec la quantité de mouvement $p = m_e\, v$.

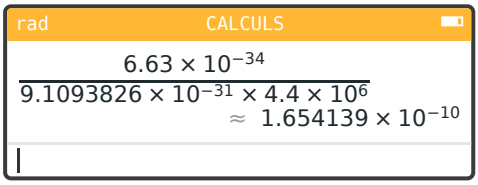
$$\lambda = \frac{h}{m_e\, v} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}}{9{,}1093826 \times 10^{-31} \times 4{,}4 \times 10^{6}} = 1{,}7 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

$\lambda = 1{,}7 \times 10^{-10}$ m

PIÈGE
Deux chiffres significatifs seulement, ceux de la vitesse : la masse donnée avec huit chiffres ne rend pas le résultat plus précis.

COMPRENDRE
La relation de de Broglie, les ondes de matière et la quantité de mouvement ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Cette question relève de l'ancien programme.

À LA CALCULATRICE



3.3 Quel est l'ordre de grandeur de la distance entre les atomes dans un solide ? Commenter cette valeur.

Données utiles $\lambda = 1{,}7 \times 10^{-10}$ m (Q3.2)

Dans un solide, les atomes sont au contact : la distance entre deux atomes voisins est de l'ordre de la taille d'un atome, soit 10^{-10} m.

Cette distance est comparable à la longueur d'onde trouvée pour les électrons (Q3.2). Or la diffraction est nette lorsque la taille de l'obstacle ou de l'ouverture est voisine de la longueur d'onde : un cristal convient donc pour diffracter ces électrons.

Distance entre atomes : environ 10^{-10} m, comme λ ; la diffraction par le cristal est donc observable.

COMPRENDRE
Des électrons beaucoup plus rapides auraient une longueur d'onde bien plus petite que la distance entre atomes : la diffraction deviendrait difficile à observer.

Quelques alcools de l'industrie chimique

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

1.1 À l'aide des électronégativités de H, C et O, justifier le caractère polaire de la molécule de méthanol.

Données utiles $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}2$; $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}5$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$

Le méthanol a pour formule $\mathrm{CH_3{-}OH}$.

L'oxygène est nettement plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}5$) et que l'hydrogène ($3{,}4 > 2{,}2$) : les liaisons $\mathrm{C{-}O}$ et $\mathrm{O{-}H}$ sont polarisées. L'atome O porte une charge partielle négative δ^-, les atomes C et H qui lui sont liés une charge partielle positive δ^+.

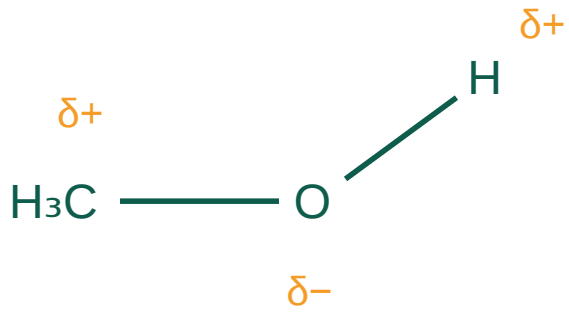
Les liaisons $\mathrm{C{-}H}$ sont très peu polarisées ($2{,}5 - 2{,}2 = 0{,}3$).

La molécule est coudée autour de l'atome d'oxygène : le barycentre des charges partielles positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

La molécule de méthanol est polaire.

PIÈGE
S'arrêter à « les liaisons sont polarisées ». Il faut aussi un argument de géométrie : $\mathrm{CO_2}$ a deux liaisons polarisées et n'est pourtant pas polaire.

MÉTHODE
1) Comparer les électronégativités pour repérer les liaisons polarisées. 2) Placer les charges partielles. 3) Regarder la géométrie : les centres des charges $+$ et $-$ sont-ils confondus ?



1.1 · Charges partielles dans la molécule de méthanol

1.2 Associer chacune des équations (a) et (b) à un des usages du méthanol cités en exemple.

(a) : le méthanol et l'eau donnent $\mathrm{CO_2}$, des ions $\mathrm{H^+}$ et des électrons. C'est ce qui se passe à l'anode de la pile du document 2 : usage dans les **piles à combustible** DMFC.

(b) : le produit $\mathrm{CH_3CO_2H}$ est l'acide éthanoïque, appelé couramment acide acétique : **production de l'acide acétique**.

(a) : pile à combustible au méthanol ; (b) : production de l'acide acétique.

COMPRENDRE
Sur le document 2, $\mathrm{CH_3OH}$ et $\mathrm{H_2O}$ entrent côté anode, $\mathrm{CO_2}$ en sort et les ions $\mathrm{H^+}$ traversent la pile : ce sont exactement les espèces de la demi-équation (a).

1.3 Dans la demi-équation (a), le méthanol intervient-il en tant qu'oxydant ou en tant que réducteur ? Justifier.

Dans (a), écrite $\mathrm{CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-}$, les électrons sont du côté opposé au méthanol : le méthanol cède des électrons.

Une espèce capable de céder des électrons est un réducteur ; elle subit une oxydation.

Le méthanol est le réducteur du couple $\mathrm{CO_2}$ / $\mathrm{CH_3OH}$.

PIÈGE
Confondre l'espèce et la transformation : le réducteur est oxydé. Écrire « le méthanol est oxydé, donc c'est un oxydant » est faux.

1.4 L'alcène qui réagit avec le méthanol dans la synthèse du MTBE présente-t-il une isomérie Z/E ? Justifier.

L'alcène est le 2-méthylpropène : $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

L'isomérie Z/E existe si chacun des deux atomes de carbone de la double liaison porte deux groupes différents.

Ici, un carbone porte deux groupes CH_3 identiques et l'autre deux atomes H identiques.

Cet alcène ne présente pas d'isomérie Z/E.

MÉTHODE
Regarder séparément chaque carbone de la liaison $C{=}C$. Dès que l'un des deux porte deux groupes identiques, il n'y a pas d'isomérie Z/E.

1.5 Quel(s) intérêt(s) la voie de production du méthanol du document 1 présente-t-elle du point de vue du respect de l'environnement ?

La réaction $CO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O$ consomme du dioxyde de carbone, gaz à effet de serre : ce gaz devient une matière première au lieu d'être rejeté dans l'atmosphère.

Le seul autre produit formé est l'eau, qui n'est pas polluante.

Cette voie valorise le CO_2 (gaz à effet de serre) et ne rejette que de l'eau.

COMPRENDRE
Le bilan réel dépend de l'origine du dihydrogène : sa production doit elle-même émettre peu de CO_2. La « chimie verte » ne figure plus au programme actuel de spécialité.

2.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthène.

Hydrater l'éthène, c'est le faire réagir avec l'eau :

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

PIÈGE
Faire figurer H^+ parmi les réactifs. Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation de la réaction ; on peut seulement l'indiquer au-dessus de la flèche.

2.2 À quelle grande catégorie de réactions en chimie organique cette réaction appartient-elle ? Justifier.

Deux réactifs donnent un seul produit : tous les atomes de l'eau (H d'un côté, OH de l'autre) se fixent sur les deux carbones de la double liaison, qui devient une liaison simple.

C'est une réaction d'addition.

MÉTHODE
Addition : une liaison double devient simple, un seul produit. Élimination : l'inverse, une petite molécule est libérée. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre.

2.3 Pour la première étape du mécanisme (éthène et ion H^+), identifier les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons, puis représenter le mouvement du doublet par une flèche courbe.

Site donneur : la double liaison $C{=}C$ de l'éthène, riche en électrons.

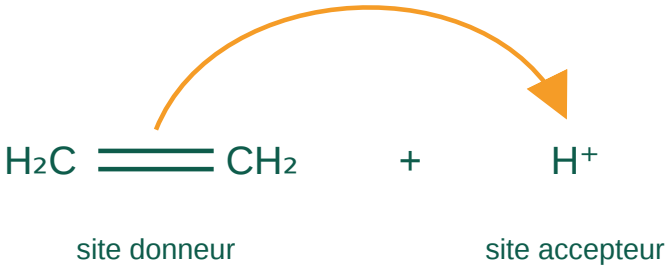
Site accepteur : l'ion H^+, qui porte une charge positive et n'a aucun électron.

La flèche courbe part de la double liaison (site donneur) et pointe vers l'ion H^+ (site accepteur) : voir le schéma.

Donneur : double liaison $C{=}C$; accepteur : H^+ ; flèche de $C{=}C$ vers H^+.

PIÈGE
Tracer la flèche dans le mauvais sens. Elle représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du doublet (liaison ou doublet non liant), jamais de la charge positive.

COMPRENDRE
Cette étape forme une liaison $C{-}H$ et laisse une charge positive sur l'autre carbone : $CH_3{-}CH_2^+$. Ce carbone devient à son tour accepteur pour l'eau.



2.3 · Première étape : la flèche courbe part de la double liaison et pointe vers H^+

2.4 Pour quelle raison, au cours d'une étape ultérieure, l'ion H^+ sera-t-il nécessairement régénéré ?

L'ion H^+ est le catalyseur de la réaction (catalyse acide). Un catalyseur accélère la transformation sans figurer dans son équation : s'il est consommé lors d'une étape, il est reformé lors d'une étape suivante.

H^+ est un catalyseur : consommé à la première étape, il est forcément restitué ensuite.

COMPRENDRE
Le catalyseur participe bien au mécanisme. C'est le bilan de toutes les étapes qui ne le fait pas apparaître, puisque sa quantité finale est égale à sa quantité initiale.

3.1 Déterminer la formule semi-développée de l'alcène obtenu majoritairement après la déshydratation du butan-2-ol.

Butan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$. Le carbone qui porte le groupe hydroxyle est le carbone n° 2.

Ses deux voisins sont le carbone n° 1 (CH_3, trois H) et le carbone n° 3 (CH_2, deux H). Le moins hydrogéné est le n° 3.

La règle de Zaïtsev place donc la liaison double entre les carbones n° 2 et n° 3 :

$CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-ène)

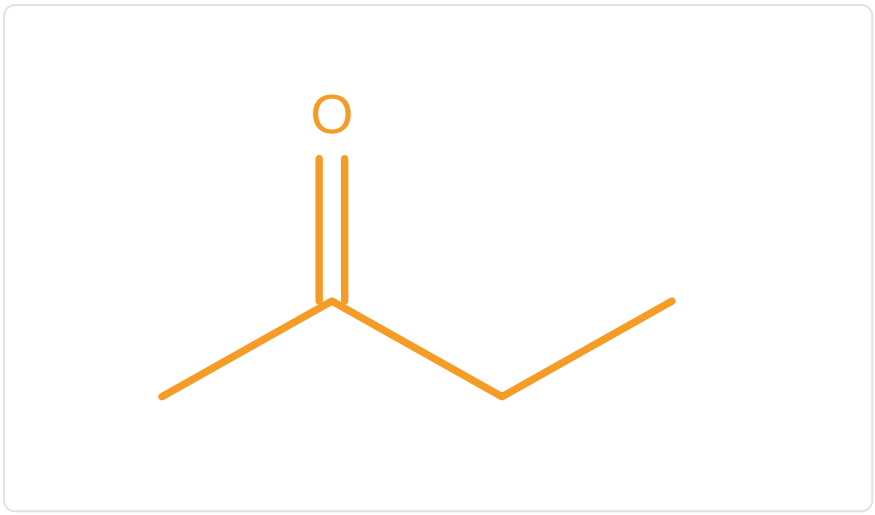
COMPRENDRE
L'autre alcène possible, le but-1-ène $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, se forme aussi, mais en plus faible quantité. La déshydratation est une élimination : $C_4H_{10}O \longrightarrow C_4H_8 + H_2O$.

3.2.1 Donner la formule topologique de la butanone.

Butanone : chaîne de quatre atomes de carbone, groupe carbonyle $C=O$ sur le carbone n° 2, soit $CH_3-CO-CH_2-CH_3$.

Formule topologique : ligne brisée de quatre sommets, double liaison vers O sur le deuxième (voir le schéma).

PIÈGE
En formule topologique, on n'écrit ni les C ni les H liés aux C : chaque extrémité et chaque sommet de la ligne brisée est un carbone. Seul l'atome O est écrit.



3.2.1 · Formule topologique de la butanone

3.2.2 À l'aide du spectre de RMN du document 3, dire si le produit formé est bien celui attendu. Justifier.

Données utiles document 3 : trois signaux, un singulet, un triplet et un quadruplet

La butanone $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ possède trois groupes de protons équivalents : on attend trois signaux, ce que montre le spectre.

Multiplicité (un groupe de protons ayant n voisins donne $n+1$ pics) :

- CH_3 lié au carbone du groupe carbonyle : ce carbone ne porte aucun H, $n=0$: singulet ;
- CH_2 : voisin du CH_3 de bout de chaîne, $n=3$: quadruplet ;
- CH_3 de bout de chaîne : voisin du CH_2, $n=2$: triplet.

Le spectre présente exactement un singulet, un quadruplet et un triplet.

Le spectre est compatible avec la butanone : le produit formé est bien celui attendu.

PIÈGE
Compter les H portés par le carbone lui-même. La multiplicité dépend des H portés par les carbones voisins : le CH_2 donne un quadruplet à cause des trois H du CH_3 voisin.

COMPRENDRE
Le butan-2-ol restant donnerait cinq signaux, dont un doublet (le CH_3 voisin du CH). Leur absence confirme la réponse. La RMN ne figure plus au programme actuel de spécialité.

Spécialité : Tensioactifs

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

1 Indiquer la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion dodécylsulfate, et la manière dont le schéma rend compte de la structure de l'ion.

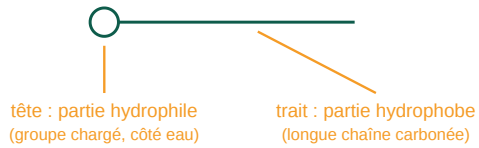
Données utiles ion dodécylsulfate $C_{12}H_{25}OSO_3^-$

Le cercle représente la **tête hydrophile** : le groupe $-OSO_3-$, chargé, qui a de l'affinité pour l'eau.

Le trait représente la **partie hydrophobe** : la longue chaîne carbonée $C_{12}H_{25}{}^-$, sans affinité pour l'eau.

Cercle = tête hydrophile $-OSO_3-$; trait = chaîne carbonée hydrophobe $C_{12}H_{25}{}^-$: l'ion est amphiphile.

COMPRENDRE
L'eau est un solvant polaire : elle entoure volontiers un groupe chargé. Une chaîne formée seulement de C et de H est apolaire, elle ne s'y mêle pas.



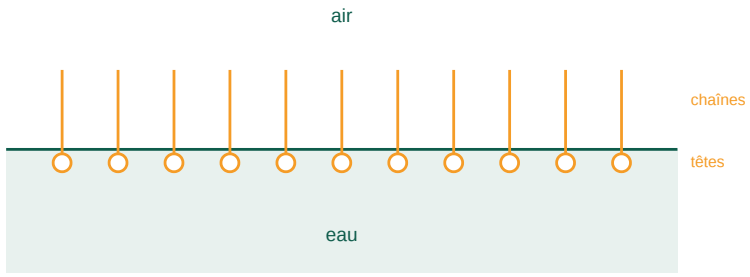
1 · Schéma de l'ion dodécylsulfate, légendé

2.1 Représenter par un schéma la manière dont les tensioactifs se placent à la surface de l'eau.

D'après le document 1, les ions forment un film à la surface : chaque tête est dans l'eau, chaque chaîne est dressée dans l'air, et les ions sont serrés côte à côte.

Têtes (cercles) immergées, chaînes (traits) verticales hors de l'eau : voir le schéma.

PIÈGE
Un schéma sans légende perd des points : il faut écrire « eau » et « air » et tracer la surface, sinon on ne sait pas de quel côté sont les têtes.



2.1 · Film de tensioactifs à la surface de l'eau

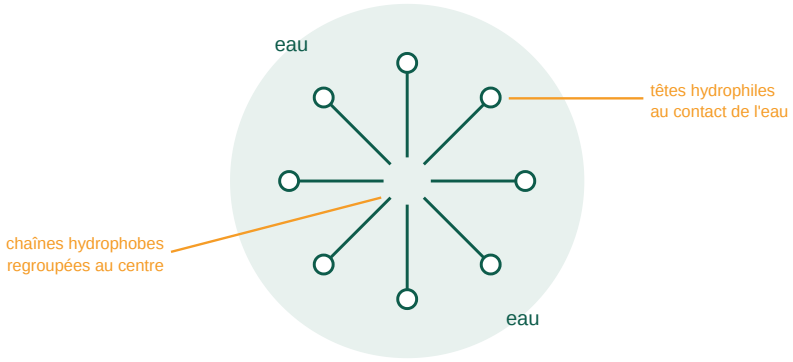
2.2 Lequel des trois schémas A, B ou C correspond à une micelle de SDS dans l'eau ? Justifier.

Dans une micelle (document 1), les chaînes carbonées se rassemblent entre elles, à l'abri de l'eau, et les têtes hydrophiles restent en périphérie, là où se trouve l'eau.

Schéma A : les têtes sont au centre et les chaînes baignent dans l'eau.
Schéma C : certaines chaînes sont tournées vers l'eau. Seul le schéma B place toutes les têtes à l'extérieur et toutes les chaînes au centre.

Le **schéma B** représente une micelle de SDS dans l'eau.

COMPRENDRE
Le schéma A correspondrait à des tensioactifs placés dans un liquide apolaire, comme une huile : les têtes s'y regrouperaient pour fuir le solvant.



2.2 · Schéma B : micelle de SDS dans l'eau

2.3 La masse molaire moyenne d'une micelle de SDS est de 17 kg·mol⁻¹. Le nombre d'ions dodécylsulfate dessinés dans la micelle du schéma correspond-il à la réalité ? Justifier par un calcul.

Données utiles $M_{\text{micelle}} = 17\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M = 288\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}288\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Une micelle formée de N entités de SDS a pour masse molaire $M_{\text{micelle}} = N \times M$, donc

$$N = \frac{M_{\text{micelle}}}{M} = \frac{17}{0{,}288} = 59$$

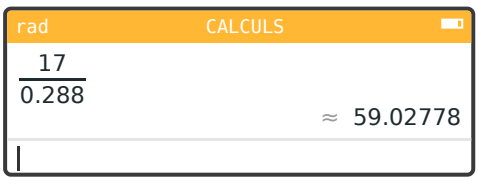
Le schéma B ne comporte que 8 ions.

$N \approx 59$ ions par micelle : le schéma (8 ions) est très en dessous de la réalité.

PIÈGE
Diviser 17 par 288 sans convertir : on trouve 0,059 ion par micelle, résultat absurde. Les deux masses molaires doivent être dans la même unité.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 17 kg·mol⁻¹. Avec la masse molaire de l'ion seul ($265\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, sans Na^+), on trouverait 64 : même ordre de grandeur, même conclusion.

À LA CALCULATRICE



3.1 Déterminer la valeur manquante dans le tableau du document 2.

Données utiles $C_{SDS} = 0{,}040\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 40\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 5{,}0\ \text{mL}$; $V_{\text{eau}} = 75\ \text{mL}$

La case vide est la concentration C pour $V = 5{,}0$ mL. Ajouter la solution de SDS à l'eau est une dilution : la quantité de SDS apportée se retrouve dans le volume total $V_{\text{eau}} + V$.

$$C_{SDS} \times V = C \times (V_{\text{eau}} + V) \quad \Rightarrow \quad C = \frac{C_{SDS} \times V}{V_{\text{eau}} + V}$$

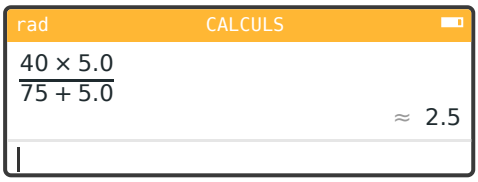
$$C = \frac{40 \times 5{,}0}{75 + 5{,}0} = 2{,}5\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C = 2{,}5\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par 75 mL au lieu de 80 mL : le volume du mélange est celui de l'eau plus celui de la solution versée.

MÉTHODE
Contrôler la formule sur une colonne connue : pour $V = 10{,}0$ mL, $40 \times 10{,}0/85 = 4{,}71\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur du tableau. Le rapport des volumes n'a pas d'unité, inutile de convertir les mL.

À LA CALCULATRICE



3.2.1 Quelles grandeurs sont représentées en abscisse et en ordonnée sur la courbe de l'annexe 2 ? Préciser leurs unités.

Les graduations vont de 2 à 18 sur l'axe horizontal et de 10 à 100 sur l'axe vertical, comme les lignes C et σ du tableau.

Abscisse : concentration molaire C en SDS, en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; ordonnée : conductivité σ, en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

MÉTHODE
Pour identifier des axes sans légende, comparer l'étendue des graduations aux lignes du tableau : le volume V monte jusqu'à 50 mL, il ne peut pas être en abscisse.

3.2.2 Expliquer l'allure de la courbe. Justifier que la CMC du SDS se déduit de l'abscisse du point de rupture de pente.

Première partie (faibles concentrations) : le SDS est dissous sous forme d'ions libres Na^+ et $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$. Leur concentration est égale à C, donc $\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-}) \times C$: la conductivité est proportionnelle à C, la courbe est une droite passant par l'origine.

Seconde partie : les ions dodécylsulfate ajoutés s'assemblent en micelles. Une micelle est un édifice volumineux, qui se déplace moins facilement que les ions libres qu'elle regroupe : elle conduit moins bien le courant. La conductivité continue d'augmenter, mais moins vite : droite de pente plus faible.

Le changement de pente se produit donc à la concentration où les premières micelles apparaissent, ce qui est la définition de la CMC.

Rupture de pente = apparition des micelles : son abscisse donne la CMC en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, à multiplier par M pour l'obtenir en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
La loi de Kohlrausch $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ explique tout : tant que les mêmes ions s'accumulent, σ suit une droite. Un changement de pente signale un changement des espèces qui portent le courant, comme à l'équivalence d'un titrage conductimétrique.

3.2.3 On verse 0,30 g de SDS dans 200 mL d'eau distillée. La solution obtenue comporte-t-elle des micelles ? Expliquer la démarche.

Données utiles $m = 0{,}30$ g ; $V_{sol} = 200$ mL $= 0{,}200$ L ; $M = 288$ g · mol^{-1}

Démarche : lire la CMC sur l'annexe, la convertir en g · L^{-1}, puis la comparer à la concentration en masse de la solution préparée.

Lecture : on trace la droite qui suit les premiers points et celle qui suit les derniers. Elles se coupent à l'abscisse $C \approx 6{,}7$ mmol · L^{-1}.

$$\text{CMC} = 6{,}7 \times 10^{-3} \times 288 = 1{,}9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

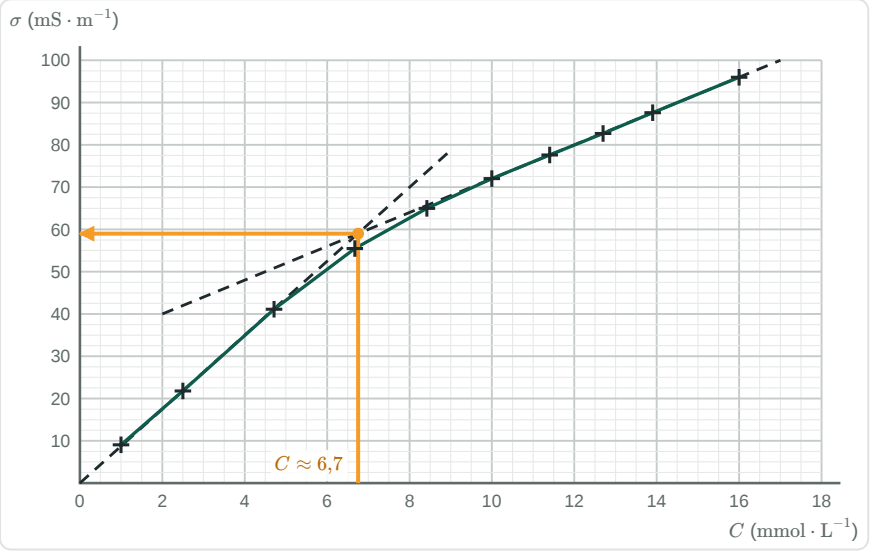
Solution préparée, en admettant que le volume reste égal à 200 mL :

$$C_m = \frac{m}{V_{sol}} = \frac{0{,}30}{0{,}200} = 1{,}5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 1{,}5$ g · L^{-1} $<$ CMC $\approx 1{,}9$ g · L^{-1} : la solution ne contient pas de micelles.

PIÈGE
Comparer $1{,}5$ g · L^{-1} à la lecture 6,7 sans conversion. L'axe est en mmol · L^{-1} : il faut la même unité des deux côtés avant de conclure.

COMPRENDRE
Une lecture entre 6,5 et 7 mmol · L^{-1} est acceptable : la conclusion ne change pas. Vérification en moles : $0{,}30/(288 \times 0{,}200) = 5{,}2$ mmol · L^{-1}, inférieur à la CMC.



3.2.3 · Annexe 2 complétée : les deux droites se coupent à l'abscisse de la CMC

À LA CALCULATRICE

