Corrigé complet — Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**Les fourmis détiennent-elles la clé du carburant du futur ?** Stockage chimique de l'énergie · Quantité de matière et masse molaire · Acide selon Brönsted · Acide faible · Diagramme de prédominance · pH d'une solution	5 pts	50 min	8 questions	p. 2
Ex 2	**Laser et stockage optique** Énergie d'un photon · Émission stimulée et laser · Interférences · Échantillonnage et numérisation · Débit binaire · Diffraction et capacité de stockage	10 pts	1 h 40	14 questions	p. 5
Ex 3	**Strategie de synthese** Acides α-aminés · Groupes caractéristiques · Amide et liaison peptidique · Protection et déprotection · Stratégie de synthèse multi-étapes	5 pts	50 min	7 questions	p. 11
Ex 4	**Spécialité : Autour des nanotubes de carbone** Spectroscopie infrarouge · Oxydation d'un métal · Réactions acido-basiques · Titrage direct et titrage indirect · Titrage pH-métrique · Sélectivité d'un réactif	5 pts	50 min	2 questions	p. 15

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.

Les fourmis détiennent-elles la clé du carburant du futur ?

Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Donner trois arguments indiquant que l'acide formique serait plus avantageux que l'hydrogène dans les véhicules du futur.

D'après le texte :

- **sécurité** : l'acide formique est très peu inflammable, alors que le dihydrogène est extrêmement inflammable et explosif ;
- **compacité** : à volume égal, il stocke presque deux fois plus d'hydrogène (53 g par litre contre 28 g pour le gaz comprimé à 350 bars), sans réservoir pressurisé lourd et volumineux ;
- **facilité de remplissage** : il est liquide à température ambiante, donc le plein se fait à la pompe, simplement et rapidement.

Trois avantages : stockage plus sûr, plus compact, plein plus simple.

MÉTHODE
Dans une question documentaire, chaque argument s'appuie sur une information précise du texte (ici, si possible, les valeurs chiffrées) et se rédige par comparaison : « l'acide formique…, alors que le dihydrogène… ».

1.2 Démontrer que l'affirmation « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes d'hydrogène » est vraie.

Données utiles $d_{AH} = 1{,}22$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; $M_H = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_C = 12{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le texte indique que l'acide formique se décompose totalement en dioxyde de carbone et en dihydrogène :

$$\text{HCO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

Masse d'un volume $V = 1{,}0$ L d'acide formique : $m_{AH} = d_{AH}\,\rho_{\text{eau}}\,V = 1{,}22 \times 1{,}0 \times 1{,}0 = 1{,}22\ \text{kg} = 1{,}22 \times 10^3\ \text{g}$.

Masse molaire : $M_{AH} = 2M_H + M_C + 2M_O = 2 \times 1{,}0 + 12{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La transformation est totale et une mole d'acide libère une mole de dihydrogène : $n(\text{H}_2) = n_{AH} = \dfrac{m_{AH}}{M_{AH}}$.

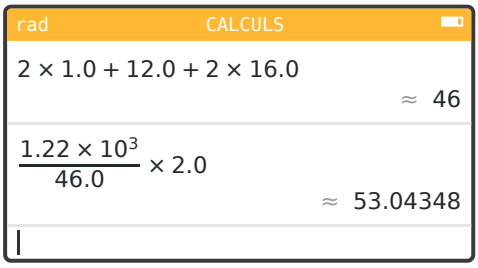
$$m(\text{H}_2) = \frac{d_{AH}\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M_{AH}} \times 2M_H = \frac{1{,}22 \times 10^3}{46{,}0} \times 2{,}0 = 53\ \text{g}$$

$m(\text{H}_2) = 53$ g (53,04 g avant arrondi) : un litre d'acide formique peut bien libérer 53 g d'hydrogène, l'affirmation est vraie.

PIÈGE
Garder la masse en kilogrammes avec des masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: on trouverait 0,053 sans voir qu'il s'agit de kilogrammes. Convertir 1,22 kg en grammes avant de diviser.

COMPRENDRE
Le résultat s'écrit avec deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$). Le mot « hydrogène » du texte désigne le gaz dihydrogène H_2.

À LA CALCULATRICE

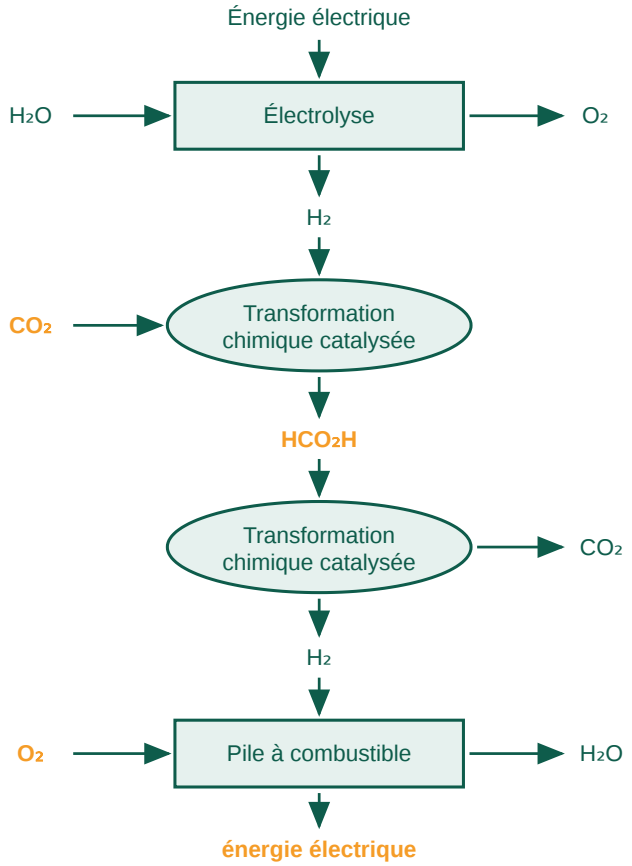


1.3 Compléter la chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques de l'annexe avec les termes : CO_2, énergie électrique, O_2, HCO_2H.

- Première transformation catalysée (stockage) : le dihydrogène réagit avec CO_2 pour former HCO_2H.
- Seconde transformation catalysée (déstockage) : HCO_2H redonne CO_2 et H_2.
- Pile à combustible : elle consomme H_2 et O_2, forme de l'eau et fournit de l'énergie électrique.

De haut en bas : CO_2 (entrée de la première transformation), HCO_2H (son produit), O_2 (entrée de la pile), énergie électrique (sortie de la pile).

COMPRENDRE
La chaîne est symétrique : l'électrolyse consomme de l'énergie électrique et de l'eau en libérant O_2 ; la pile fait l'inverse. Le CO_2 capté au stockage est restitué au déstockage.



1.3 · Annexe I complétée (les quatre termes ajoutés sont en orange)

2.1.1 Pourquoi l'acide formique est-il un acide selon la théorie de Brönsted ?

Selon Brönsted, un acide est une espèce capable de céder un ion hydrogène H^+ (un proton). C'est le cas de l'acide formique, qui cède le proton de son groupe carboxyle :

$HCO_2H = HCO_2^- + H^+$: l'acide formique cède un proton, c'est un acide de Brönsted.

PIÈGE
C'est l'hydrogène lié à l'oxygène (groupe $-COOH$) qui est cédé, pas celui lié au carbone. Une définition sans la demi-équation du couple risque de ne pas rapporter tous les points.

2.1.2 Écrire l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures.

L'acide formique réagit avec l'eau des tissus, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+ / H_2O). L'acide étant faible, la transformation n'est pas totale :

$$HCO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Ce sont les ions oxonium H_3O^+ formés qui rendent le milieu acide et provoquent la brûlure. La double flèche traduit l'équilibre d'un acide faible ; une flèche simple serait réservée à un acide fort.

2.2.1 Quelle est l'espèce prédominante du couple acide formique / ion formiate dans l'estomac des tamanoirs ? Justifier.

Données utiles pH de l'estomac ≈ 2 ; $pK_A(HCO_2H\ /\ HCO_2^-) = 3{,}8$

Dans l'estomac, $pH \approx 2 < pK_A = 3{,}8$.

Or $pH = pK_A + \log\dfrac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$: si $pH < pK_A$, le logarithme est négatif, donc $[HCO_2H] > [HCO_2^-]$.

L'espèce prédominante est la forme acide, l'acide formique HCO_2H .

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, placer le pK_A : la forme acide prédomine à gauche ($pH < pK_A$), la forme basique à droite. Il suffit ensuite de situer le pH du milieu.

2.2.2 La concentration en acide formique apporté dans l'estomac du tamanoir est-elle égale, inférieure ou supérieure à $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$? Justifier.

Données utiles pH ≈ 2 ; pour un acide faible de concentration apportée c : $pH > -\log(c)$

L'acide formique est un acide faible, donc $pH > -\log(c)$, soit $\log(c) > -pH$.

La fonction $x \mapsto 10^x$ étant croissante : $c > 10^{-pH}$.

Avec $pH \approx 2$:

$c > 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$: la concentration apportée est supérieure à $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$.

PIÈGE
Oublier de changer le sens de l'inégalité en multipliant par -1, ce qui conduit à la conclusion inverse.

COMPRENDRE
Un acide fort de concentration $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ donnerait exactement $pH = 2$. L'acide formique ne réagit que partiellement avec l'eau : il en faut davantage pour obtenir autant d'ions H_3O^+.

2.2.3 Proposer une hypothèse justifiant le fait que les tamanoirs n'ont pas besoin de produire d'acide chlorhydrique pour leur digestion.

Le tamanoir avale jusqu'à 30 000 fourmis par jour, et ces fourmis contiennent de l'acide formique. Cet acide se retrouve dans l'estomac, où sa concentration peut dépasser $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ (question 2.2.2).

Hypothèse : l'acide formique apporté par les fourmis ingérées suffit à maintenir le pH de l'estomac voisin de 2 ; une production d'acide chlorhydrique est inutile.

Laser et stockage optique

Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Calculer l'énergie d'un photon associé à la radiation de longueur d'onde $\lambda = 405$ nm émise par une diode laser de lecteur blu-ray.

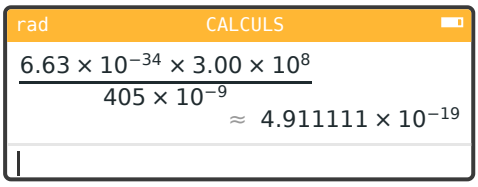
Données utiles $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s ; $c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m · s^{-1} ; $\lambda = 405$ nm $= 405 \times 10^{-9}$ m

L'énergie d'un photon de longueur d'onde λ dans le vide est $E = h\nu = \dfrac{hc}{\lambda}$.

$$E = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{405 \times 10^{-9}}$$

$$E = 4{,}91 \times 10^{-19} \text{ J}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Laisser λ en nanomètres : le résultat serait faux d'un facteur 10^9. La longueur d'onde se convertit en mètres avant le calcul.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme h, c et λ. En électronvolts, cette énergie vaut environ 3,07 eV : un photon violet est plus énergétique qu'un photon rouge.

1.2 Indiquer le processus d'émission d'une DEL et celui d'un laser, puis donner au moins deux caractéristiques de la lumière émise par le laser.

D'après le document 1 :

- la DEL émet sa lumière par **émission spontanée** : chaque photon est émis au hasard, indépendamment des autres ;
- le laser émet par **émission stimulée** : un photon incident provoque l'émission d'un second photon identique à lui (même fréquence, même direction, même phase).

Caractéristiques de la lumière laser (deux suffisent) :

- elle est **monochromatique** (une seule longueur d'onde) ;
- elle est **directive** (faisceau très peu divergent) ;
- elle est **cohérente** (ondes en phase) ;
- sa puissance est **concentrée** sur une très petite surface.

DEL : émission spontanée ; laser : émission stimulée. Lumière laser monochromatique, directive, cohérente.

COMPRENDRE
Le laser et l'émission stimulée ne figurent plus au programme actuel de spécialité. Le photon et la relation $E = h\nu$, eux, y sont toujours.

MÉTHODE
Les deux mots attendus sont écrits dans le second extrait du document 1. Pour une question « indiquer », on repère l'information dans le document et on la restitue avec le vocabulaire exact.

1.3 La profondeur d'une cuvette vaut $\lambda/4$. Pour chacun des cas (a) et (b) du document 3, calculer la distance supplémentaire δ parcourue par le rayon (2) par rapport au rayon (1).

Cas (a) : les rayons (1) et (2) se réfléchissent tous les deux sur le plateau, à la même hauteur. Ils parcourent la même distance :

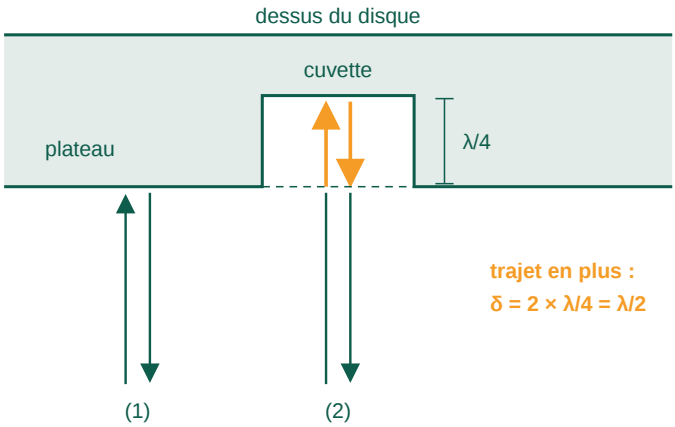
$$\delta_a = 0$$

Cas (b) : le rayon (1) se réfléchit sur le plateau, le rayon (2) au fond de la cuvette. Le rayon (2) parcourt en plus la profondeur $\frac{\lambda}{4}$ à l'aller, puis de nouveau au retour :

$$\delta_b = 2 \times \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda}{2}$$

Cas (a) : $\delta = 0$; cas (b) : $\delta = \frac{\lambda}{2}$

PIÈGE
Répondre $\delta = \lambda/4$ dans le cas (b). Le rayon (2) entre dans la cuvette puis en ressort : la profondeur est parcourue deux fois.



1.3 · Cas (b), vue en coupe : le rayon (2) parcourt deux fois la profondeur de la cuvette

1.4.1 Comparer l'intensité lumineuse du faisceau réfléchi sur un plateau avec celle du faisceau réfléchi dans une cuvette.

Sur la figure 3 du document 2, l'intensité lumineuse réfléchie est maximale quand le faisceau éclaire un plateau, et elle passe par un minimum quand il éclaire une cuvette.

L'intensité réfléchie sur un plateau est nettement plus grande que celle réfléchie en face d'une cuvette.

MÉTHODE
« Comparer » demande une conclusion nette (plus grande, plus petite, égale) appuyée sur un document : ici, la courbe de la figure 3 superposée au profil de la piste.

1.4.2 Préciser, dans chacun des deux cas précédents, la nature des interférences (constructives ou destructives).

Données utiles $\delta_a = 0$ et $\delta_b = \frac{\lambda}{2}$ (1.3)

Cas (a) : $\delta = 0 = k\,\lambda$ avec $k = 0$. Les rayons (1) et (2) se superposent en phase : les interférences sont **constructives**, l'intensité est maximale.

Cas (b) : $\delta = \frac{\lambda}{2} = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda$ avec $k = 0$. Les rayons se superposent en opposition de phase : les interférences sont **destructives**, l'intensité est minimale.

Plateau (a) : interférences constructives ; cuvette (b) : interférences destructives.

PIÈGE
Citer « constructives » ou « destructives » sans condition sur δ ne suffit pas : il faut comparer δ à λ (multiple entier, ou demi-entier).

COMPRENDRE
La profondeur $\lambda/4$ n'est pas choisie au hasard : elle donne exactement $\delta = \lambda/2$, donc une extinction. Ce résultat explique l'observation de la question 1.4.1.

1.5 Comment les variations d'intensité lumineuse sont-elles associées aux « bits » (de valeur 0 ou 1) ?

Sur la figure 3, les bits de valeur 1 sont alignés avec les bords des cuvettes, là où l'intensité réfléchie change (passage d'un plateau à une cuvette, ou l'inverse). Partout ailleurs, le long d'un plateau comme au fond d'une cuvette, les bits valent 0.

Une variation de l'intensité lumineuse (front montant ou descendant) code un bit 1 ; une intensité qui ne varie pas code un bit 0.

PIÈGE
Écrire « plateau = 1, cuvette = 0 ». Sur la figure 3, des 0 se trouvent aussi bien sur les plateaux que dans les cuvettes : c'est le changement de niveau qui porte le 1.

2.1 Justifier la valeur de la fréquence d'échantillonnage utilisée pour numériser le son.

Données utiles son audible : de 20 Hz à 20 kHz ; $f_e = 44{,}1$ kHz (document 4)

La fréquence la plus élevée d'un son audible est $f_{max} = 20$ kHz.

D'après le théorème de Shannon, la fréquence d'échantillonnage doit vérifier $f_e \geq 2\,f_{max}$, soit $f_e \geq 40$ kHz.

$f_e = 44{,}1\ \text{kHz} \geq 40\ \text{kHz}$: la condition de Shannon est respectée, tous les sons audibles sont numérisés correctement.

COMPRENDRE
Une fréquence d'échantillonnage beaucoup plus grande n'apporterait rien d'audible, mais augmenterait le nombre d'échantillons, donc la place occupée sur le disque.

2.2 Calculer le pas en tension du convertisseur analogique-numérique, de tension maximale $U_{max} = 10$ V.

Données utiles $U_{max} = 10$ V ; $n = 16$ bits (document 4) ; $p = \dfrac{U_{max}}{2^n}$

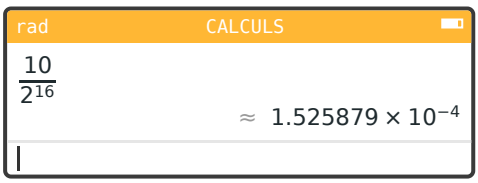
Chaque échantillon est codé sur $n = 16$ bits.

$$p = \frac{U_{max}}{2^n} = \frac{10}{2^{16}} = \frac{10}{65\,536}$$

$p = 1{,}5 \times 10^{-4}\ \text{V} = 0{,}15\ \text{mV}$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme U_{max}. Avec 16 bits, la tension peut prendre $2^{16} = 65\,536$ valeurs : plus n est grand, plus le pas est petit et plus la numérisation est fidèle.

À LA CALCULATRICE



2.3 À partir de la fréquence d'échantillonnage, retrouver par le calcul la valeur du débit binaire mentionnée dans la notice.

Données utiles $f_e = 44{,}1$ kHz ; 16 bits par canal ; 2 canaux ; 1 octet = 8 bits ; valeur de la notice : $176\ \text{ko} \cdot \text{s}^{-1}$

Chaque seconde, on prélève $f_e = 44{,}1 \times 10^3$ échantillons sur chacun des 2 canaux, et chaque échantillon occupe 16 bits. Le débit binaire est donc :

$$D = 2 \times 16 \times f_e = 2 \times 16 \times 44{,}1 \times 10^3 = 1{,}41 \times 10^6\ \text{bit} \cdot \text{s}^{-1}$$

En octets : $D = \dfrac{1{,}411 \times 10^6}{8} = 1{,}76 \times 10^5\ \text{octet} \cdot \text{s}^{-1}$

$D = 176\ \text{ko} \cdot \text{s}^{-1}$: on retrouve la valeur de la notice.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 des deux canaux stéréo, ou oublier de diviser par 8 : la notice donne le débit en kilooctets par seconde, pas en bits par seconde.

COMPRENDRE
Le débit binaire n'est plus au programme actuel de spécialité. Ici $1\ \text{ko} = 10^3$ octets et $1\ \text{Mo} = 10^6$ octets.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2 \times 16 \times 44.1 \times 10^3$
$\approx$ 1411200

$\frac{2 \times 16 \times 44.1 \times 10^3}{8}$
$\approx$ 176400

2.4 Retrouver la capacité de stockage, en Mo, d'un CD-ROM audio pouvant contenir 74 minutes de son.

Données utiles $D = 176 \text{ ko} \cdot \text{s}^{-1}$ (2.3) ; $\Delta t = 74$ min ; valeur de la notice : 780 Mo

La capacité est la quantité de données lues pendant la durée $\Delta t = 74 \times 60 = 4\,440$ s :

$$C = D \times \Delta t = 176 \times 4\,440 = 7{,}81 \times 10^5 \text{ ko}$$

$C = 7{,}8 \times 10^2$ Mo, en accord avec les 780 Mo de la notice.

PIÈGE
Laisser la durée en minutes alors que le débit est donné par seconde. Puis convertir : $1 \text{ Mo} = 10^3$ ko.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$176 \times 74 \times 60$
781 440

2.5 Quelle serait la durée de lecture, en heures, d'un signal audio de même débit enregistré sur un disque blu-ray de capacité 22 Go ?

Données utiles $C' = 22 \text{ Go} = 22 \times 10^9$ octets ; $D = 176 \text{ ko} \cdot \text{s}^{-1} = 176 \times 10^3 \text{ octet} \cdot \text{s}^{-1}$ (2.3)

Comme $C' = D \times \Delta t'$:

$$\Delta t' = \frac{C'}{D} = \frac{22 \times 10^9}{176 \times 10^3} = 1{,}25 \times 10^5 \text{ s}$$

En heures : $\Delta t' = \frac{1{,}25 \times 10^5}{3\,600} = 34{,}7$ h.

$\Delta t' \approx 35$ h

MÉTHODE
Vérification par proportionnalité : 780 Mo correspondent à 74 min, donc 22 Go, soit 28 fois plus de données, correspondent à environ 28×74 min, c'est-à-dire 35 h.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{22 \times 10^9}{176 \times 10^3}$
$\approx$ 125000

$\frac{\frac{22 \times 10^9}{176 \times 10^3}}{3600}$
$\approx$ 34.72222

3.1 Proposer une justification à l'appellation « blu-ray ».

Données utiles laser blu-ray : $\lambda = 405$ nm ; violet : 400-445 nm ; bleu : 475-510 nm ; laser du CD : $\lambda = 780$ nm

« Blu-ray » signifie « rayon bleu ». Le laser de ce lecteur émet à $\lambda = 405$ nm, à l'extrémité violet-bleu du spectre visible, alors que le laser d'un lecteur de CD émet à 780 nm, du côté du rouge.

D'après le tableau des données, la couleur exacte de cette radiation est le violet (400-445 nm) : le nom retient la couleur voisine, le bleu.

L'appellation rappelle la couleur du faisceau laser, de courte longueur d'onde (405 nm, violet proche du bleu).

3.2 Calculer la capacité de stockage (nombre de bits stockés) d'un CD-ROM, puis l'exprimer en Mo.

Données utiles $R_{int} = 2{,}5$ cm ; $R_{ext} = 5{,}8$ cm ; $\ell = 0{,}83$ µm ; $a = 1{,}67$ µm ; $S_C = \pi\,(R_{ext}^2 - R_{int}^2)$; $s = \ell \times a$

Le nombre de bits est le quotient de la surface gravée par la surface occupée par un bit :

$$N = \frac{S_C}{s} = \frac{\pi\,(R_{ext}^2 - R_{int}^2)}{\ell \times a}$$

$$N = \frac{\pi \times \left[(5{,}8 \times 10^{-2})^2 - (2{,}5 \times 10^{-2})^2\right]}{0{,}83 \times 10^{-6} \times 1{,}67 \times 10^{-6}} = 6{,}2 \times 10^{9} \text{ bits}$$

En octets : $\dfrac{6{,}2 \times 10^{9}}{8} = 7{,}8 \times 10^{8}$ octets.

$N = 6{,}2 \times 10^{9}$ bits, soit une capacité de $7{,}8 \times 10^{2}$ Mo

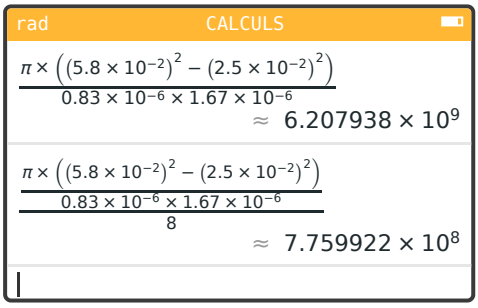
PIÈGE

Les rayons sont en centimètres, ℓ et a en micromètres : tout se convertit en mètres. Ne pas confondre non plus $R_{ext}^2 - R_{int}^2$ avec $(R_{ext} - R_{int})^2$.

COMPRENDRE

Ce modèle simple redonne la capacité annoncée par la notice (780 Mo, question 2.4) : l'estimation $s = \ell \times a$ est donc réaliste.

À LA CALCULATRICE



3.3 Rédiger un paragraphe argumenté (10 lignes environ) : quels paramètres physiques du lecteur et du disque blu-ray permettent d'obtenir une capacité de stockage bien supérieure à celle du CD-ROM ?

Données utiles $d = \dfrac{1{,}22\,\lambda}{\sin\alpha}$ avec $\sin\alpha = \text{O.N.}$; CD : 780 nm, O.N. = 0,45, $a = 1{,}67\ \mu\text{m}$, $\ell = 0{,}83\ \mu\text{m}$; blu-ray : 405 nm, O.N. = 0,85, $a = 0{,}32\ \mu\text{m}$, $\ell = 0{,}15\ \mu\text{m}$

Les deux disques ont la même surface gravée. La capacité dépend donc seulement de la surface $s = \ell \times a$ occupée par un bit : plus les cuvettes sont courtes et les sillons serrés, plus on stocke de bits.

Or une cuvette ne peut être lue que si la tache du laser n'est pas trop large devant elle. Le diamètre de cette tache, $d = \dfrac{1{,}22\,\lambda}{\text{O.N.}}$, est imposé par la diffraction. Deux paramètres du lecteur le réduisent :

- une longueur d'onde plus petite : 405 nm au lieu de 780 nm ;
- une ouverture numérique plus grande : 0,85 au lieu de 0,45.

On obtient $d_{CD} = \dfrac{1{,}22 \times 780}{0{,}45} = 2{,}1\ \mu\text{m}$ et $d_{BR} = \dfrac{1{,}22 \times 405}{0{,}85} = 0{,}58\ \mu\text{m}$: la tache est environ 3,6 fois plus fine.

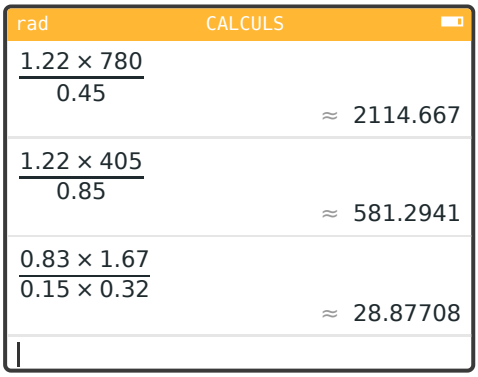
Le disque blu-ray peut alors porter des cuvettes plus courtes (0,15 µm au lieu de 0,83 µm) et des sillons plus proches (0,32 µm au lieu de 1,67 µm). La surface d'un bit passe de $0{,}83 \times 1{,}67 = 1{,}4\ \mu\text{m}^2$ à $0{,}15 \times 0{,}32 = 0{,}048\ \mu\text{m}^2$: elle est divisée par 29 environ, et la capacité est multipliée d'autant ($29 \times 0{,}78\ \text{Go} \approx 22\ \text{Go}$).

Longueur d'onde plus courte et ouverture numérique plus grande donnent une tache plus fine, donc des cuvettes plus petites et des sillons plus serrés : environ 29 fois plus de bits sur la même surface.

MÉTHODE

Un paragraphe argumenté suit trois temps : l'idée (un bit plus petit), la cause physique (la relation donnant d, avec les valeurs du tableau), la conséquence chiffrée. Chaque affirmation s'appuie sur une donnée du sujet.

À LA CALCULATRICE



Strategie de synthese

Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 À quoi reconnaît-on que les molécules du document 1 sont bien des acides aminés ?

Chacune des cinq molécules porte à la fois un groupe carboxyle $-COOH$ (fonction acide carboxylique) et un groupe amino $-NH_2$ (fonction amine).

Acide **et** amine dans la même molécule : ce sont des acides aminés.

COMPRENDRE
« α » précise que le groupe $-NH_2$ est fixé sur le carbone voisin du groupe carboxyle. C'est le cas des cinq molécules du document 1.

1.2 Identifier les 4 acides α-aminés différents nécessaires à la synthèse de la Met-enképhaline.

L'autre nom de la molécule, Tyr-Gly-Gly-Phe-Met, donne l'ordre des cinq motifs. En comparant chaque motif aux formules du document 1 :

- Tyr : tyrosine (cycle portant $-OH$) ;
- Gly : glycine, présente deux fois ;
- Phe : phénylalanine (cycle sans $-OH$) ;
- Met : méthionine (chaîne contenant un atome de soufre).

Tyrosine, glycine (deux fois), phénylalanine et méthionine. L'alanine n'intervient pas.

MÉTHODE
Sur la formule topologique, repérer les quatre liaisons $CO-NH$: elles séparent les cinq motifs. La chaîne latérale de chaque motif permet ensuite de reconnaître l'acide aminé.

1.3 Recopier et compléter l'équation de la réaction entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel.

Le groupe $-OH$ de l'acide et un atome H de l'amine sont éliminés : la seconde espèce formée est l'eau.

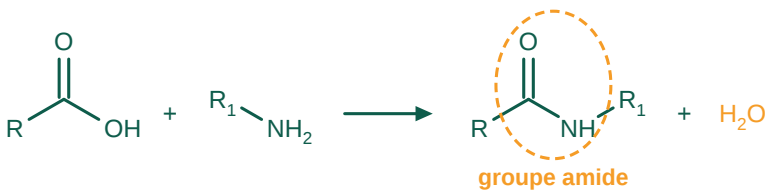
$$R-COOH + R_1-NH_2 \longrightarrow R-CO-NH-R_1 + H_2O$$

Le groupe $-CO-NH^-$ formé est entouré sur la figure.

Produit manquant : H_2O ; nouveau groupe : **amide**.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ ou seulement $N-H$. Le groupe amide réunit le carbone, l'oxygène doublement lié et l'azote voisin.

COMPRENDRE
Entre deux acides aminés, cette liaison amide est appelée liaison peptidique. Vérification : chaque élément (C, H, O, N) est conservé dans l'équation.



1.3 · Équation complétée : le groupe amide est entouré

1.4 Peut-on obtenir un seul dipeptide en faisant réagir deux acides α-aminés différents sans précaution particulière ? Justifier simplement.

Chaque acide aminé possède une fonction amine et une fonction acide carboxylique. Le groupe carboxyle de l'un peut donc réagir avec le groupe amino de l'autre, mais aussi avec celui d'une molécule identique.

Avec deux acides aminés notés X et Y, quatre enchaînements sont possibles : X–Y, Y–X, X–X et Y–Y.

Non : on obtient un mélange de quatre dipeptides, pas un seul.

COMPRENDRE
X–Y et Y–X sont deux molécules différentes : dans la première, c'est le groupe carboxyle de X qui a réagi ; dans la seconde, celui de Y.

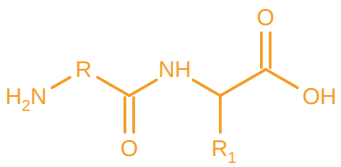
2.1 Quatre polypeptides peuvent être obtenus à partir des réactifs A et B. Donner les formules topologiques des deux qui ne sont pas représentés.

Le polypeptide 1 résulte de la réaction du groupe carboxyle de B avec le groupe amino de A (B–A) ; le polypeptide 2 de deux molécules de B (B–B). Il reste :

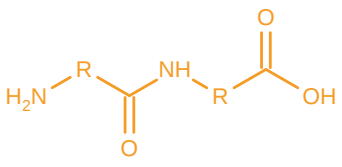
- A–B : le groupe carboxyle de A réagit avec le groupe amino de B, soit $H_2N-R-CO-NH-CH(R_1)-COOH$;
- A–A : deux molécules de A réagissent entre elles, soit $H_2N-R-CO-NH-R-COOH$.

Les deux autres polypeptides sont A–B et A–A (formules topologiques sur la figure).

MÉTHODE
Lister les couples (groupe carboxyle de l'un, groupe amino de l'autre) : 2 × 2 = 4 combinaisons. Dans chaque formule, il reste un $-NH_2$ libre à une extrémité et un $-COOH$ libre à l'autre.



Polypeptide 3 : A–B



Polypeptide 4 : A–A

2.1 · Les deux autres polypeptides possibles

2.2 En déduire quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée pour obtenir uniquement la Met-enképhaline.

La Met-enképhaline (polypeptide 1) se forme par réaction du groupe carboxyle de B avec le groupe amino de A. Les deux autres fonctions ne doivent pas réagir, il faut les bloquer.

On protège la fonction **amine de B** et la fonction **acide carboxylique de A**.

PIÈGE
Inverser : on protège les fonctions qui ne doivent pas réagir, pas celles qui forment la liaison voulue.

COMPRENDRE
Amine de B protégée : B–B et A–B deviennent impossibles. Acide de A protégé : A–A aussi. Il ne reste que B–A.

2.3 À l'aide des documents, compléter l'annexe II : suite des transformations qui conduisent à la Met-enképhaline.

1. Protection de l'amine de B (document 2) : B réagit avec le réactif du document 2 ; il se forme B protégé (carbamate), le 2-méthylpropan-2-ol et CO_2. 2. Protection de l'acide de A (document 3) : estérification par le méthanol ; il se forme l'ester méthylique de A et de l'eau. 3. A protégé (amine libre) réagit avec B protégé (acide libre) : formation de la liaison amide et d'eau. 4. Milieu acide à 25 °C : la fonction amine est régénérée ; il se forme aussi le 2-méthylpropène et CO_2. 5. Hydrolyse de l'ester (catalyseur acide, eau en excès) : on obtient la Met-enképhaline et du méthanol.

Annexe complétée sur la figure : deux protections, le couplage, puis deux déprotections.

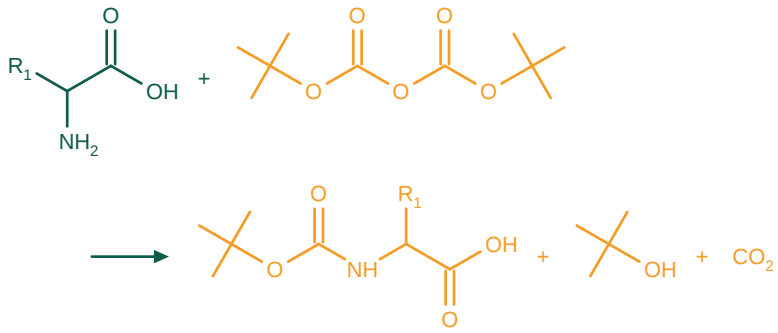
COMPRENDRE

Le produit donné à l'étape 3 se termine par $-CO-O-CH_3$ et l'étape 5 libère CH_3-OH : l'alcool protecteur est donc le méthanol, comme dans le document 3.

MÉTHODE

Une protection n'est utile que si elle résiste au couplage et s'enlève ensuite sans toucher au reste : ici, sans rompre les liaisons peptidiques déjà formées.

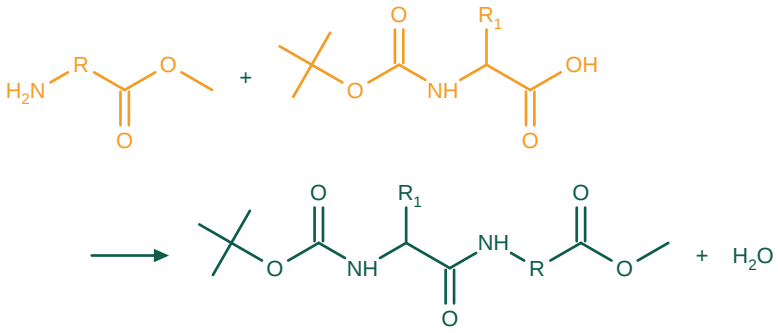
1 – Protection du réactif B (fonction amine)



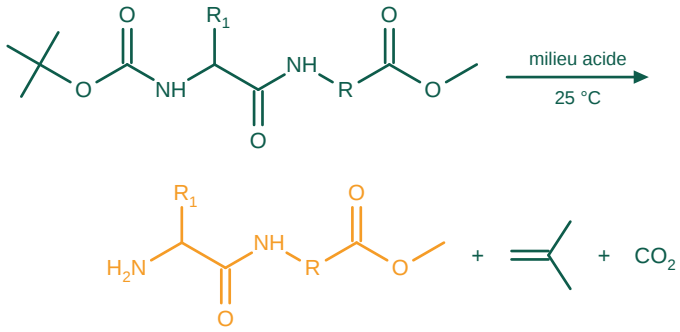
2 – Protection du réactif A (fonction acide carboxylique)



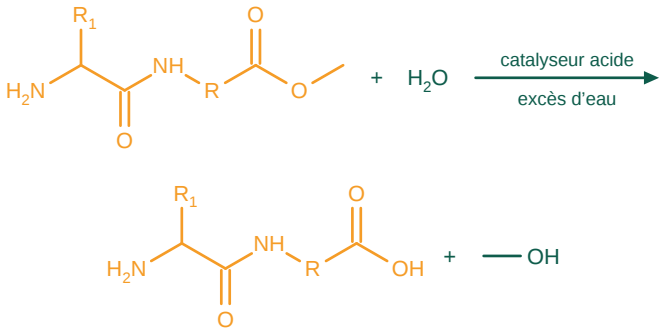
3 – Réaction entre le réactif A protégé et le réactif B protégé



4 – Déprotection de la fonction amine



5 – Déprotection de la fonction acide carboxylique



2.3 · Annexe II complétée (en orange : ce que l'on écrit)

Spécialité : Autour des nanotubes de carbone

Bac S 2013 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Expliquer la nécessité du traitement oxydant des nanotubes bruts et son impact sur leurs propriétés. Expliquer la présence d'ions métalliques dans le filtrat.

Nécessité du traitement. Le matériau brut n'est pas pur : il contient, en plus des nanotubes, des agrégats carbonés et des particules métalliques de catalyseur (document 1). L'acide nitrique concentré, à reflux, disperse les agrégats et oxyde les résidus métalliques (document 2) : le traitement sert à purifier les nanotubes.

Impact. Le spectre b (après traitement) présente quatre bandes d'absorption absentes du spectre a, à 1728, 1586, 1384 et $1215\ \text{cm}^{-1}$, attribuées aux liaisons C=O, C–O–H et C–O–C. L'oxydation a donc aussi créé des groupes oxygénés (carboxyle, hydroxyle…) à la surface des nanotubes. Ces défauts altèrent leur résistance mécanique et leurs conductions électrique et thermique (document 3).

Ions métalliques. Le catalyseur de la synthèse est un métal, dont il reste des particules dans le matériau brut. L'acide nitrique les oxyde : un métal M solide perd des électrons, $\text{M(s)} \longrightarrow \text{M}^{n+}\text{(aq)} + \text{n e}^-$. Les ions formés sont solubles, ils traversent le filtre, alors que les nanotubes, insolubles, sont retenus.

Le traitement oxydant purifie les nanotubes (métal éliminé sous forme d'ions dans le filtrat), mais il greffe des défauts oxygénés qui dégradent leurs propriétés.

PIÈGE
Ne répondre qu'à la moitié de la question. Deux éléments sont attendus : l'intérêt du traitement (purification) et son inconvénient (défauts oxygénés), chacun appuyé sur un document cité.

MÉTHODE
Pour exploiter deux spectres infrarouges, comparer : repérer les bandes présentes sur l'un et absentes de l'autre, puis les attribuer avec le tableau fourni. Chaque bande nouvelle signale une liaison apparue pendant la transformation.

2 Expliquer pourquoi un titrage direct des groupes carboxyle n'est pas possible, puis présenter le principe du protocole permettant de mesurer uniquement la quantité de matière des groupes carboxyle.

Titrage direct impossible. La réaction support d'un titrage direct doit être rapide et totale (document 4). Or toutes les réactions de déprotonation de SWNT-COOH sont quasi-totales mais lentes (document 5) : on ne peut pas repérer une équivalence en versant la base à la burette.

Choix de la base. Les ions HO^- réagissent avec SWNT-COOH et avec SWNT-OH : ils ne distinguent pas les deux groupes. Les ions HCO_3^- ne réagissent qu'avec SWNT-COOH : c'est le réactif sélectif à utiliser.

Protocole : titrage indirect en retour.

Étape 1. Introduire l'échantillon de nanotubes dans un volume connu de solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration connue, en excès. Agiter longtemps, pour que la réaction lente arrive à son terme :

$$\text{SWNT}-\text{COOH}\,(s) + \text{Na}^+\,(aq) + \text{HCO}_3^-\,(aq) \longrightarrow (\text{SWNT}-\text{COO}^-, \text{Na}^+)\,(s) + \text{H}_2\text{O}\,(l) + \text{CO}_2\,(aq)$$

Étape 2. Filtrer pour écarter les nanotubes, puis titrer les ions HCO_3^- restants dans le filtrat par l'acide chlorhydrique, avec suivi pH-métrique. Cette réaction est rapide et totale :

$$\text{HCO}_3^-\,(aq) + \text{H}_3\text{O}^+\,(aq) \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}\,(l) + \text{CO}_2\,(aq)$$

Le saut de pH donne le volume équivalent, donc la quantité n_{restant} d'ions HCO_3^- non consommés.

$n(\text{SWNT-COOH}) = n_{\text{introduit}}(HCO_3^-) - n_{\text{restant}}(HCO_3^-)$: titrage en retour par HCO_3^- en excès connu, puis dosage de l'excès par H_3O^+.

PIÈGE
Choisir la soude pour l'étape 1 : on mesurerait la somme des groupes carboxyle et hydroxyle. La sélectivité repose sur la ligne « Non » du tableau pour SWNT-OH avec HCO_3^-.

COMPRENDRE
Le titrage par déplacement ne convient pas : le produit formé, SWNT-COO^-, ne réagit que lentement avec H_3O^+. Seul l'excès de HCO_3^- se titre par une réaction rapide et totale, d'où le titrage en retour.

MÉTHODE
Pour choisir un type de titrage, vérifier d'abord ce que l'on connaît : excès de quantité connue → titrage en retour ; excès inconnu → titrage par déplacement. Vérifier ensuite que la réaction de dosage est rapide et totale.