Corrigé complet — Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1

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

Ex 1	**Lunette astronomique et observations de Mars** Lunette astronomique afocale · Grossissement · Pouvoir séparateur de l'œil · Premier principe de la thermodynamique · Loi de Newton (transfert thermique) · Équation différentielle du premier ordre	10 pts	1 h 45	18 questions	p. 2
Ex 2	**La spiruline** Dilution · Spectre d'absorption · Loi de Beer-Lambert · Dosage par étalonnage · Incertitude-type et moyenne · Teneur massique	5 pts	53 min	8 questions	p. 7
Ex 3	**Synthèse d'un arôme d'orange** Synthèse d'un ester · Extraction liquide-liquide · Spectroscopie infrarouge · Rendement · Quotient de réaction · Déplacement d'équilibre	5 pts	53 min	8 questions	p. 11
Ex 4	**Dégradation d'un produit de contraste** Schéma de Lewis · Couple acide-base et constante d'acidité · Diagramme de prédominance · Temps de demi-réaction · Cinétique d'ordre 1 · Modélisation en Python	5 pts	53 min	8 questions	p. 14

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

Lunette astronomique et observations de Mars

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Compléter les cadres 1 et 2 de l'annexe avec les noms donnés aux lentilles L_1 et L_2.

L_1 reçoit la lumière de l'astre observé : c'est l'**objectif** (cadre 1).

L_2 est placée devant l'œil : c'est l'**oculaire** (cadre 2).

Cadre 1 : objectif ; cadre 2 : oculaire (annexe complétée à la question 4).

COMPRENDRE
L'objectif a toujours la plus grande distance focale (ici 910 mm contre 20 mm) : sur le schéma, O_1F_1' vaut 8 carreaux et F_2O_2 seulement 4.

2 Sur l'annexe, représenter le faisceau émergent issu de A_∞, délimité par les rayons 1 et 2, à travers la lunette.

Les rayons 1 et 2 arrivent parallèles à l'axe optique : après L_1, ils passent par le foyer image F_1'.

Comme F_1' est aussi le foyer objet F_2 de L_2, ils ressortent de L_2 parallèles à l'axe optique.

Rayons 1 et 2 : passage par $F_1' = F_2$ entre les lentilles, puis sortie parallèle à l'axe (tracé sur l'annexe, question 4).

PIÈGE
Le faisceau se croise en F_1' : le rayon 1, entré sous l'axe, ressort au-dessus, et le rayon 2 ressort en dessous. Ne pas les prolonger tout droit après L_2.

3 Sur l'annexe, représenter de même le faisceau émergent issu de B_∞, délimité par les rayons 3 et 4.

Le rayon 3 passe par le centre optique O_1 : il n'est pas dévié. Il coupe le plan focal image de L_1 en un point B_1, image de B_∞.

Le rayon 4, parallèle au rayon 3, sort de L_1 en passant lui aussi par B_1 .

B_1 est dans le plan focal objet de L_2 : les rayons qui en partent ressortent de L_2 parallèles entre eux, dans la direction de la droite (B_1O_2) tracée en pointillés.

Rayons 3 et 4 : passage par B_1, puis sortie parallèle à (B_1O_2) (tracé sur l'annexe, question 4).

MÉTHODE
Faisceau incliné sur une lentille : chercher d'abord le rayon qui passe par le centre optique. Il donne le point du plan focal où tout le faisceau converge (objectif) ou la direction de sortie (oculaire).

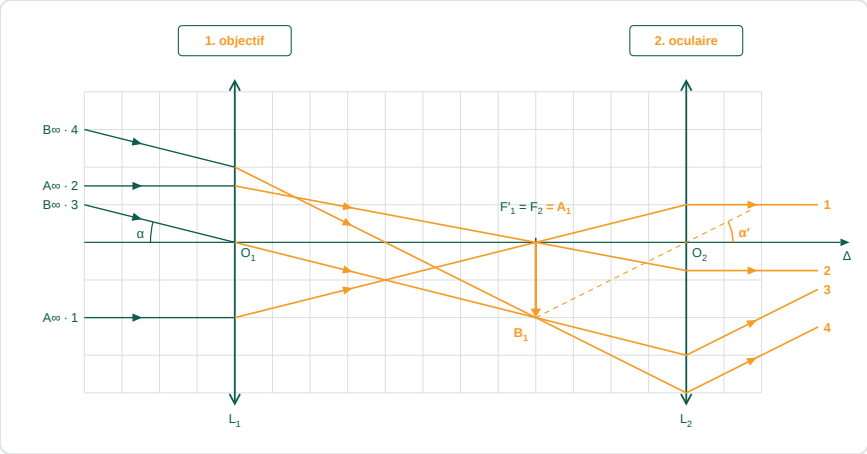
4 Sur l'annexe, faire apparaître l'angle α' sous lequel est vue l'image à travers la lunette, ainsi que l'image intermédiaire A_1B_1.

A_1 est le point de l'axe où se croisent les rayons 1 et 2 : $A_1 = F_1'$.
L'image intermédiaire A_1B_1 est le segment perpendiculaire à l'axe, entre F_1' et B_1.

α' est l'angle entre l'axe optique et la direction des rayons émergents 3 et 4 ; on le marque en O_2, entre l'axe et la droite (B_1O_2).

A_1B_1 dans le plan focal commun ; α' entre l'axe optique et le faisceau émergent issu de B_∞.

COMPRENDRE
Sur le quadrillage, A_1B_1 mesure 2 carreaux, α correspond à une pente de 2 carreaux pour 8 et α' à 2 carreaux pour 4 : l'image est vue sous un angle plus grand, et renversée.



4 · Annexe complétée : en vert sapin le schéma du sujet, en orange les tracés de l'élève (questions 1 à 4)

5 Justifier le terme « afocal » pour caractériser cette lunette.

L'objet $A_\infty B_\infty$ est à l'infini. Les faisceaux issus de A_∞ et de B_∞ ressortent de la lunette en faisceaux de rayons parallèles : l'image finale $A'B'$ est elle aussi à l'infini.

La lunette donne d'un objet à l'infini une image à l'infini : elle est afocale.

COMPRENDRE
C'est la coïncidence de F_1' et F_2 qui rend la lunette afocale. L'œil observe alors l'image sans accommoder, donc sans fatigue.

6 Rappeler la définition du grossissement G de la lunette faisant intervenir α et α'.

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha}$$

COMPRENDRE
α est l'angle sous lequel on voit l'objet à l'œil nu, α' celui sous lequel on voit son image dans la lunette. G est un rapport d'angles, sans unité.

7 Montrer que le grossissement de la lunette afocale s'écrit $G = \frac{f_1'}{f_2'}$, avec l'approximation des petits angles.

Dans le triangle $O_1A_1B_1$, rectangle en A_1, avec $O_1A_1 = f_1'$: $\tan\alpha = \frac{A_1B_1}{f_1'}$, donc $\alpha \simeq \frac{A_1B_1}{f_1'}$.

Dans le triangle $O_2A_1B_1$, rectangle en A_1, avec $A_1O_2 = f_2'$: $\tan\alpha' = \frac{A_1B_1}{f_2'}$, donc $\alpha' \simeq \frac{A_1B_1}{f_2'}$.

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{A_1B_1}{f_2'} \times \frac{f_1'}{A_1B_1}$$

$$G = \frac{f_1'}{f_2'}$$

PIÈGE
Citer les deux triangles rectangles et dire que A_1 est confondu avec F_1' et F_2 : sans cela, $O_1A_1 = f_1'$ et $A_1O_2 = f_2'$ ne sont pas justifiés.

8 Exprimer α_{min} en fonction de f'_1, f'_2 et θ_0, puis vérifier que $\alpha_{min} = 5{,}9 \times 10^{-6}$ rad pour cette lunette.

Données utiles $f'_1 = 910$ mm ; $f'_2 = 20$ mm ; $\theta_0 = 2{,}7 \times 10^{-4}$ rad

L'œil regarde l'image sous l'angle α' : il distingue les détails si $\alpha' > \theta_0$.

Or $\alpha' = G\,\alpha = \dfrac{f'_1}{f'_2}\,\alpha$, donc il faut $\alpha > \dfrac{f'_2}{f'_1}\,\theta_0$. La valeur limite est :

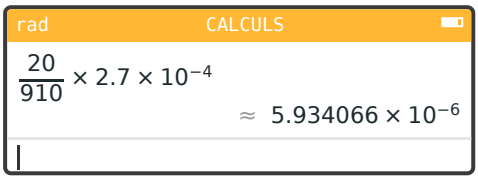
$$\alpha_{min} = \frac{f'_2}{f'_1}\,\theta_0 = \frac{20}{910} \times 2{,}7 \times 10^{-4}$$

$\alpha_{min} = 5{,}9 \times 10^{-6}$ rad, valeur attendue.

PIÈGE
Inverser le rapport. La lunette grossit ($G = 45{,}5$) : elle permet de voir des angles plus petits que θ_0, donc $\alpha_{min} < \theta_0$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme θ_0 et f'_2. Les deux distances focales sont dans la même unité (mm) : leur rapport n'a pas d'unité, inutile de convertir.

À LA CALCULATRICE



9 Estimer, en km, la distance maximale D entre Mars et la Terre permettant d'observer la calotte polaire Nord.

Données utiles $d \approx 10^3$ km ; $\alpha_{min} = 5{,}9 \times 10^{-6}$ rad (Q8)

Depuis la Terre, la calotte de diamètre d située à la distance D est vue sous l'angle α tel que $\tan\alpha = \dfrac{d}{D}$, soit $\alpha \simeq \dfrac{d}{D}$ (petit angle).

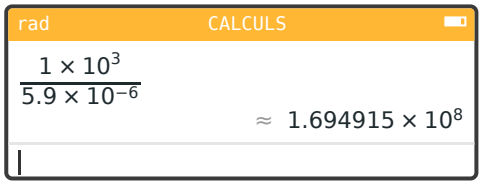
Elle est observable si $\alpha \geqslant \alpha_{min}$, donc si $D \leqslant \dfrac{d}{\alpha_{min}}$:

$$D = \frac{d}{\alpha_{min}} = \frac{10^3}{5{,}9 \times 10^{-6}} = 1{,}7 \times 10^8 \text{ km}$$

$D \approx 1{,}7 \times 10^8$ km (ordre de grandeur : 10^8 km)

COMPRENDRE
d n'est donné qu'en ordre de grandeur : D est une estimation. En gardant d en km et α_{min} en radians, D sort directement en km.

À LA CALCULATRICE



10 La distance Terre-Mars varie entre 0,5 et 2,5 UA. Préciser si l'astronome pourra finalement observer la calotte polaire Nord avec sa lunette.

Données utiles $1\text{ UA} = 1{,}50 \times 10^8$ km ; $D \approx 1{,}7 \times 10^8$ km (Q9)

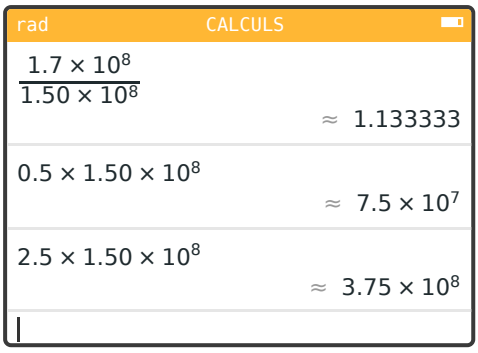
En unités astronomiques : $D = \dfrac{1{,}7 \times 10^8}{1{,}50 \times 10^8} \approx 1{,}1$ UA.

La distance Terre-Mars varie de 0,5 UA ($7{,}5 \times 10^7$ km) à 2,5 UA ($3{,}8 \times 10^8$ km) : D est comprise entre ces deux valeurs.

La calotte est observable seulement lorsque Mars est à moins de 1,1 UA environ de la Terre ; au-delà, et jusqu'à 2,5 UA, elle ne l'est pas.

PIÈGE
Répondre seulement « oui » ou « non ». La distance varie : il faut comparer D aux deux valeurs extrêmes et conclure sur les périodes favorables.

À LA CALCULATRICE



11 Indiquer le sens du transfert thermique qui a lieu au cours du refroidissement de la lunette.

Données utiles $\theta_0 = 19{,}5$ °C ; $\theta_e = 9{,}0$ °C

Un transfert thermique se fait spontanément du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. La lunette (19,5 °C au départ) est plus chaude que l'air (9,0 °C).

Le transfert thermique a lieu de la lunette vers l'air extérieur.

12 Énoncer le premier principe de la thermodynamique.

Pour un système fermé, macroscopiquement au repos, la variation d'énergie interne entre deux états est égale à la somme du travail W et du transfert thermique Q échangés avec l'extérieur.

$\Delta U = W + Q$

COMPRENDRE
W et Q sont algébriques : positifs si le système reçoit de l'énergie, négatifs s'il en cède.

13 Montrer que la variation de température $\Delta\theta$ de la lunette sur une petite durée Δt vérifie $C\,\Delta\theta = h\,S\,(\theta_e - \theta)\,\Delta t$ (1).

Système : {lunette}, incompressible et au repos. Il n'échange aucun travail avec l'extérieur : $W = 0$.

Premier principe : $\Delta U = Q$, avec $\Delta U = C\,\Delta\theta$.

Pendant la petite durée Δt, le flux thermique est $\Phi = \dfrac{Q}{\Delta t}$, donc $Q = \Phi\,\Delta t$. Avec la loi de Newton, $\Phi = h\,S\,(\theta_e - \theta)$:

$$Q = h\,S\,(\theta_e - \theta)\,\Delta t$$

$C\,\Delta\theta = h\,S\,(\theta_e - \theta)\,\Delta t$

COMPRENDRE
Ici $\theta > \theta_e$, donc $\Phi < 0$ et $Q < 0$: la lunette cède de l'énergie et $\Delta\theta < 0$. Les signes de la relation (1) sont cohérents avec un refroidissement.

MÉTHODE
Bilan thermique : 1) système ; 2) premier principe avec $W = 0$; 3) $\Delta U = C\,\Delta\theta$; 4) $Q = \Phi\,\Delta t$; 5) loi de Newton pour Φ.

14 En déduire que $\theta(t)$ vérifie $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} + \dfrac{\theta}{\tau} = \dfrac{\theta_e}{\tau}$ (2), en précisant l'expression du temps caractéristique τ.

On divise la relation (1) par $C\,\Delta t$: $\dfrac{\Delta\theta}{\Delta t} = \dfrac{h\,S}{C}(\theta_e - \theta)$.

Quand Δt tend vers 0, $\dfrac{\Delta\theta}{\Delta t}$ tend vers la dérivée $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} + \frac{h\,S}{C}\theta = \frac{h\,S}{C}\theta_e$$

On retrouve l'équation (2) en posant $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{h\,S}{C}$.

$\tau = \dfrac{C}{h\,S}$

PIÈGE
Ne pas oublier la phrase sur la limite $\Delta t \to 0$: c'est elle qui justifie le passage de $\dfrac{\Delta\theta}{\Delta t}$ à $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$.

COMPRENDRE
τ est bien une durée : C en $\mathrm{J \cdot {}^\circ C^{-1}}$ divisé par $h\,S$ en $\mathrm{W \cdot {}^\circ C^{-1}}$ donne des $\mathrm{J \cdot W^{-1}}$, soit des secondes.

15 Indiquer la valeur que devrait avoir la température de la lunette à l'issue du refroidissement. En déduire la valeur de la constante B.

Données utiles $\theta(t) = A\,e^{-t/\tau} + B$; $\theta_e = 9{,}0$ °C ; $\lim\limits_{x\to+\infty} e^{-x} = 0$

À la fin du refroidissement, la lunette est à l'équilibre thermique avec l'air : sa température vaut $\theta_e = 9{,}0$ °C.

Quand $t \to +\infty$, $e^{-t/\tau} \to 0$, donc $\theta(t) \to B$.

$$B = \theta_e = 9{,}0 \text{ °C}$$

16 Déterminer la valeur de la constante A en fonction de θ_0 et θ_e, en raisonnant sur la température initiale de la lunette.

Données utiles $\theta_0 = 19{,}5$ °C ; $B = \theta_e = 9{,}0$ °C (Q15)

À $t = 0$: $\theta(0) = A\,e^0 + B = A + \theta_e$. Or $\theta(0) = \theta_0$, donc $A = \theta_0 - \theta_e$.

$A = 19{,}5 - 9{,}0 = 10{,}5$ °C

$$A = \theta_0 - \theta_e = 10{,}5 \text{ °C}$$

COMPRENDRE
A est l'écart de température initial entre la lunette et l'air. On retrouve les valeurs fixées dans la simulation : $A = 10{,}5$ °C et $B = 9{,}0$ °C.

17 Discuter qualitativement l'accord du modèle théorique avec les résultats expérimentaux.

Sur les 20 minutes de mesure, la courbe du modèle passe par les points expérimentaux, ou très près d'eux, sans écart systématique.

Le modèle (loi de Newton, $\tau = 1414$ s) est en bon accord avec les mesures sur la durée de l'expérience.

COMPRENDRE
L'accord n'est vérifié que sur 20 minutes, alors que $\tau \approx 24$ min. Utiliser le modèle à $t = 2$ h est une extrapolation : on suppose qu'il reste valable au-delà des mesures.

18 En utilisant le résultat de l'optimisation, vérifier que la lunette peut être considérée comme « à température » à la date $t = 2{,}0$ h.

Données utiles $A = 10{,}5$ °C ; $B = 9{,}0$ °C ; $\tau = 1414$ s ; critère : écart avec l'air inférieur à 1 °C

$t = 2{,}0 \times 3600 = 7{,}2 \times 10^3$ s.

$$\theta(t) = A\,e^{-t/\tau} + B = 10{,}5 \times e^{-\frac{7{,}2\times10^3}{1414}} + 9{,}0 = 9{,}1\ ^\circ\text{C}$$

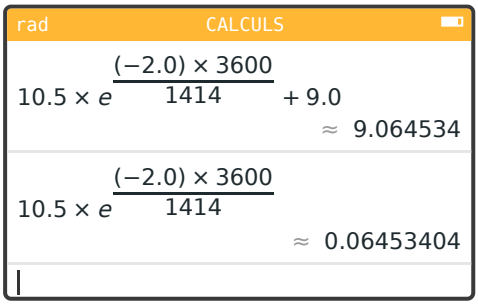
Écart avec l'air extérieur : $\theta(t) - \theta_e = 10{,}5 \times e^{-\frac{7{,}2\times10^3}{1414}} = 0{,}064$ °C, très inférieur à 1 °C.

$\theta(2{,}0\text{ h}) = 9{,}1$ °C : l'écart avec l'air est inférieur à 1 °C, la lunette est « à température ».

PIÈGE
Laisser t en heures ou en minutes alors que τ est en secondes : l'exposant t/τ doit être sans unité.

COMPRENDRE
Deux heures représentent environ $5\,\tau$: après cette durée, l'écart initial est divisé par plus de 100. Une heure suffirait presque (écart d'environ 0,8 °C).

À LA CALCULATRICE



La spiruline

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Décrire un protocole de dilution permettant d'obtenir 100 mL de la solution S_2 à partir de la solution mère S_0.

Données utiles $C_0 = 25{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_2 = 5{,}00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_2 = 100\ \text{mL}$

Lors d'une dilution, la masse de soluté se conserve : $C_0\,V_0 = C_2\,V_2$.

$$V_0 = \frac{C_2\,V_2}{C_0} = \frac{5{,}00\times 100}{25{,}0} = 20{,}0\ \text{mL}$$

Protocole :

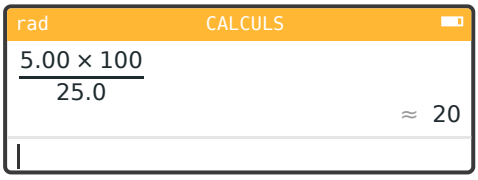
- verser un peu de solution S_0 dans un bécher, puis en prélever 20,0 mL avec une pipette jaugée de 20,0 mL munie d'une propipette ;
- introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- ajouter de l'eau distillée jusqu'aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et agiter pour homogénéiser.

On prélève $V_0 = 20{,}0\ \text{mL}$ de S_0 (pipette jaugée) que l'on dilue dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée (pipette, fiole) est assez précise, et elle doit être nommée avec sa contenance.

COMPRENDRE
Le facteur de dilution vaut $C_0/C_2 = 5$: le volume prélevé est cinq fois plus petit que le volume final. Trois chiffres significatifs, comme les concentrations données.

À LA CALCULATRICE



2 Indiquer une valeur de la longueur d'onde adaptée pour mesurer l'absorbance de la solution avec le spectrophotomètre.

Données utiles figure 1 : spectre d'absorption de la phycocyanine

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce dosée. Sur la figure 1, l'absorbance est maximale ($A \approx 0{,}65$) vers 620 nm.

$\lambda \approx 620\ \text{nm}$

PIÈGE
Choisir l'épaulement vers 575 nm, ou répondre par la couleur de la solution. Le pigment est bleu parce qu'il absorbe dans le rouge orangé, vers 620 nm.

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, les absorbances mesurées sont les plus grandes : l'incertitude relative sur chaque mesure est la plus faible et le dosage est plus précis.

3 Rappeler la loi de Beer-Lambert. Discuter l'accord des mesures obtenues avec cette loi.

Données utiles figure 2 : nuage de points $A = f(C)$ pour les solutions S_1 à S_5

Loi de Beer-Lambert : pour une solution suffisamment diluée, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, $A = k \times C$, avec k constant à longueur d'onde et épaisseur de cuve fixées.

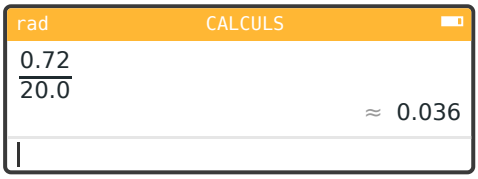
Sur la figure 2, les cinq points sont pratiquement alignés sur une droite qui passe par l'origine : le graphique traduit bien une situation de proportionnalité. Seul le point de S_1 s'écarte légèrement de la droite.

Les mesures sont en accord avec la loi de Beer-Lambert : $A = k \times C$ avec $k \approx 0{,}036\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

COMPRENDRE
Les rapports A/C de S_2 à S_5 valent entre 0,036 et 0,040 ; celui de S_1 vaut 0,025, mais une si petite absorbance est mesurée avec une grande incertitude relative.

MÉTHODE
Pour valider une proportionnalité sur un graphique, deux critères sont à écrire tous les deux : les points sont alignés et la droite passe par l'origine.

À LA CALCULATRICE

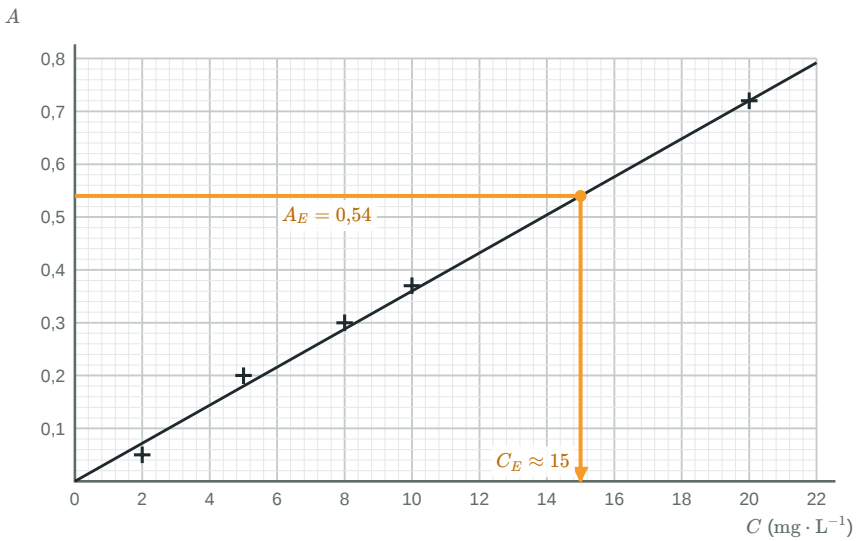


4 En précisant la méthode utilisée, déterminer la concentration en masse C_E de la solution S_E.

Données utiles $A_E = 0{,}54$; figure 2

Méthode : dosage par étalonnage. On trace sur la figure 2 la droite d'étalonnage, qui passe par l'origine et au plus près des points. On repère $A_E = 0{,}54$ sur l'axe des ordonnées, on rejoint la droite puis on lit l'abscisse du point obtenu.

$C_E \approx 15\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

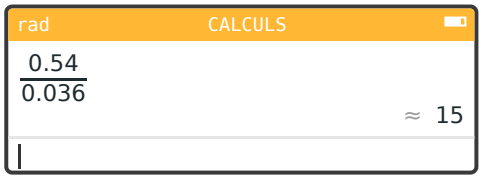


4 · Figure 2 du sujet, avec la droite d'étalonnage et la lecture pour la solution étalon

COMPRENDRE
Vérification par le calcul : $C_E = A_E/k$ avec $k = 0{,}036\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Q3). L'absorbance n'a que deux chiffres significatifs, le résultat aussi.

MÉTHODE
Laisser les traits de construction apparents sur le graphique : horizontale depuis A_E jusqu'à la droite, puis verticale jusqu'à l'axe des concentrations.

À LA CALCULATRICE



5 Calculer la valeur moyenne $\overline{C_E}$ et l'incertitude-type $u(C_E)$ de la série de mesures. Écrire le résultat avec son incertitude-type, en gardant trois chiffres significatifs sur C_E.

Données utiles dix mesures de C_E (tableau) ; $\sigma = 0{,}53\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $N = 10$; $u(X) = \dfrac{\sigma}{\sqrt{N}}$

La somme des dix valeurs vaut $14{,}2 + 14{,}7 + 15{,}2 + 15{,}9 + 14{,}7 + 14{,}1 + 14{,}9 + 14{,}4 + 15{,}1 + 14{,}6 = 147{,}8\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$\overline{C_E} = \frac{147{,}8}{10} = 14{,}78\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Incertitude-type :

$$u(C_E) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0{,}53}{\sqrt{10}} = 0{,}17\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

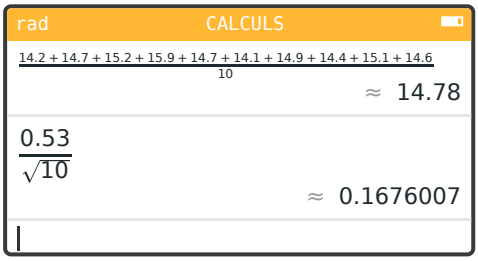
Avec trois chiffres significatifs, $\overline{C_E} = 14{,}8\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; l'incertitude-type, arrondie par excès au même rang (le dixième), vaut $0{,}2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_E = 14{,}8\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $u(C_E) = 0{,}2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Donner $\sigma = 0{,}53$ comme incertitude du résultat. L'écart-type décrit la dispersion d'une mesure isolée ; la moyenne de dix mesures est plus fiable, d'où la division par $\sqrt{N}$.

MÉTHODE
Une incertitude-type s'arrondit par excès, et la valeur mesurée s'écrit avec le même dernier rang décimal que son incertitude.

À LA CALCULATRICE



6 Conclure quant à la validité de la méthode de dosage.

Données utiles valeur de référence $C_{E,\text{réf}} = 15{,}0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\overline{C_E} = 14{,}8\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $u(C_E) = 0{,}2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q5)

On compare l'écart entre la valeur mesurée et la valeur de référence à l'incertitude-type :

$$z = \frac{\left|\overline{C_E} - C_{E,\text{réf}}\right|}{u(C_E)} = \frac{|14{,}8 - 15{,}0|}{0{,}2} = 1$$

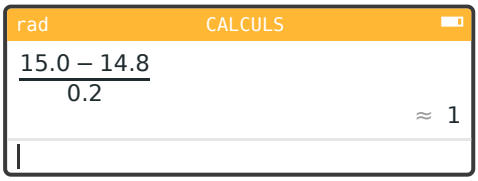
L'écart ne dépasse pas deux incertitudes-types : la valeur mesurée est compatible avec la valeur de référence.

$z = 1 < 2$: la méthode de dosage est validée.

COMPRENDRE
Avec les valeurs non arrondies ($14{,}78$ et $0{,}17$), on trouve $z \approx 1{,}3$: la conclusion est la même.

MÉTHODE
Pour comparer une mesure à une référence : calculer l'écart, le diviser par l'incertitude-type, puis conclure à la compatibilité si le quotient est inférieur à 2.

À LA CALCULATRICE

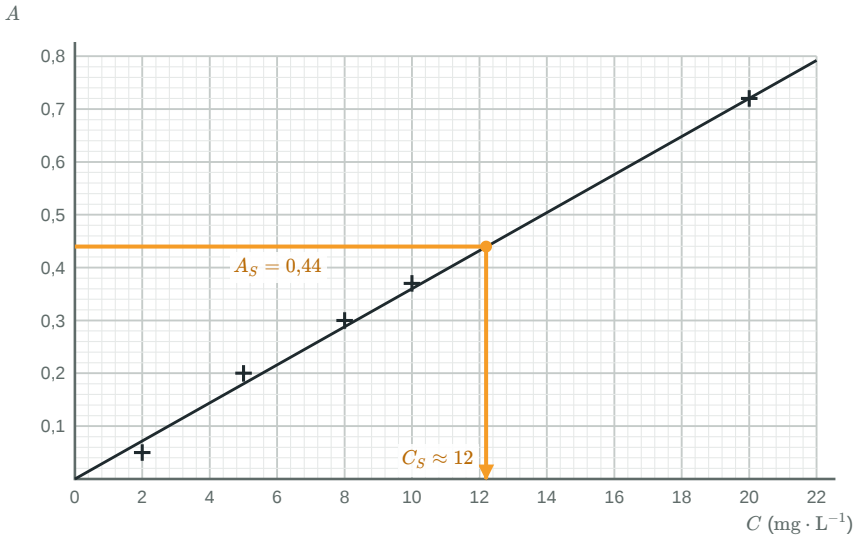


7 Déterminer la concentration en masse en phycocyanine de la solution de spiruline S.

Données utiles $A_S = 0{,}44$; droite d'étalonnage (Q4)

L'absorbance est mesurée dans les mêmes conditions que pour la gamme : la droite d'étalonnage de la question 4 reste utilisable. On repère $A_S = 0{,}44$ en ordonnée, on rejoint la droite et on lit l'abscisse correspondante.

$C_S \approx 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$



7 · Droite d'étalonnage : lecture pour la solution de spiruline

COMPRENDRE
La lecture est légitime car A_S se situe à l'intérieur du domaine couvert par la gamme étalon (absorbances de 0,050 à 0,72), là où la proportionnalité a été vérifiée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.44}{0.036} \approx 12.22222$

8 Calculer la teneur en phycocyanine de la spiruline déshydratée, exprimée en g pour 100 g. Conclure sur la qualité de la spiruline.

Données utiles $C_S = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q7) ; $V_S = 50{,}0 \text{ mL}$; masse de spiruline dissoute $m = 5{,}0 \text{ mg}$; qualité optimale : entre 10 et 15 g pour 100 g

Masse de phycocyanine dans la solution S :

$$m_P = C_S \times V_S = 12 \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}60 \text{ mg}$$

Cette masse provient des $5{,}0$ mg de spiruline dissoute. Fraction massique :

$$\frac{m_P}{m} = \frac{0{,}60}{5{,}0} = 0{,}12$$

soit 12 g de phycocyanine pour 100 g de spiruline déshydratée. Or $10 < 12 < 15$.

Teneur : 12 g pour 100 g, comprise entre 10 et 15 g : la spiruline est de qualité optimale.

PIÈGE
Oublier de convertir $50{,}0$ mL en litre, ou comparer directement $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'intervalle 10-15 : une concentration n'est pas une teneur.

COMPRENDRE
Un rapport de deux masses dans la même unité est sans dimension : 0,12 mg par mg équivaut à 12 g pour 100 g, sans conversion supplémentaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$12 \times 50.0 \times 10^{-3} \approx 0.6$

$\frac{0.60}{5.0} \approx 0.12$

Synthèse d'un arôme d'orange

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Expliquer l'intérêt d'ajouter une solution aqueuse dans le milieu réactionnel avant la séparation par décantation.

Données utiles solubilité dans l'eau : totale pour l'acide éthanoïque, faible pour l'octan-1-ol, très faible pour l'ester

La transformation est limitée : en fin de chauffage, le ballon contient encore de l'acide éthanoïque et de l'octan-1-ol, en plus de l'ester et de l'eau formés.

L'acide éthanoïque est totalement soluble en solution aqueuse, alors que l'alcool et l'ester le sont très peu. La solution ajoutée apporte une phase aqueuse suffisante pour entraîner l'acide restant hors de la phase organique.

L'ajout d'une solution aqueuse crée deux phases bien distinctes et retire l'acide éthanoïque de la phase organique : la décantation sépare alors l'ester de l'acide.

COMPRENDRE

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est une base : il transforme l'acide restant en ion éthanoate, encore plus soluble dans l'eau. Le dégagement de CO_2 explique l'ajout prudent par le haut du réfrigérant.

2 Identifier, en justifiant, les espèces chimiques pouvant être présentes dans la phase organique.

Une espèce peu soluble dans l'eau reste dans la phase organique.

- L'octan-1-ol (solubilité faible) qui n'a pas réagi et l'éthanoate d'octyle (solubilité très faible) formé y demeurent.
- L'acide éthanoïque restant (solubilité totale) et l'eau sont dans la phase aqueuse.

La phase organique peut contenir l'octan-1-ol et l'éthanoate d'octyle, ce qui s'accorde avec les deux espèces révélées par la CCM.

3 Recopier et nommer les groupes fonctionnels présents dans les molécules d'acide éthanoïque et d'éthanoate d'octyle.

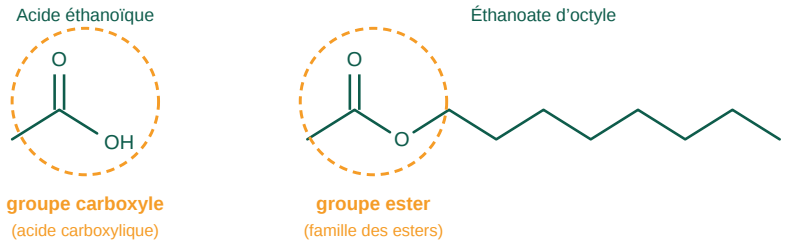
Voir les formules recopiées ci-dessous, groupes entourés.

- Acide éthanoïque : groupe **carboxyle** $-COOH$ (famille des acides carboxyliques).
- Éthanoate d'octyle : groupe **ester** $-COO-C$ (famille des esters).

Acide éthanoïque : groupe carboxyle ; éthanoate d'octyle : groupe ester.

PIÈGE

Entourer seulement $C{=}O$ et l'appeler « carbonyle », ou seulement OH et l'appeler « hydroxyle ». Le groupe carboxyle réunit les deux sur le même atome de carbone ; le groupe ester inclut l'oxygène lié à la chaîne.



3 · Groupes caractéristiques entourés sur les formules topologiques

4 À l'aide des deux spectres, montrer que le liquide A correspond à l'alcool et le liquide B à l'ester.

Données utiles $\mathrm{O-H}$: 3 200 à 3 500 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte et large ; $\mathrm{C=O}$: 1 650 à 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte et fine

Spectre A : bande forte et large vers 3 300 $\mathrm{cm^{-1}}$, caractéristique de la liaison $\mathrm{O-H}$; aucune bande forte entre 1 650 et 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, donc pas de liaison $\mathrm{C=O}$. C'est le cas de l'octan-1-ol.

Spectre B : bande forte et fine vers 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, caractéristique de la liaison $\mathrm{C=O}$; pas de bande large et forte entre 3 200 et 3 500 $\mathrm{cm^{-1}}$, donc pas de liaison $\mathrm{O-H}$. C'est le cas de l'éthanoate d'octyle.

Le liquide A est l'alcool (octan-1-ol) et le liquide B est l'ester (éthanoate d'octyle).

PIÈGE
Les bandes fortes vers 2 900 $\mathrm{cm^{-1}}$, présentes sur les deux spectres, sont celles des liaisons $\mathrm{C-H}$: elles ne permettent pas de distinguer A et B.

MÉTHODE
Pour attribuer un spectre IR, citer chaque bande utile avec son nombre d'onde, son intensité et sa largeur, mais aussi l'absence de la bande qui caractériserait l'autre espèce.

5 Déterminer les quantités de matière en octan-1-ol et en éthanoate d'octyle obtenues.

Données utiles $m_A = 4{,}30$ g ; $m_B = 11{,}34$ g ; $M(\text{octan-1-ol}) = 130\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\text{ester}) = 172\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

On utilise $n = \dfrac{m}{M}$.

Octan-1-ol (liquide A) : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{4{,}30}{130} = 3{,}31 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

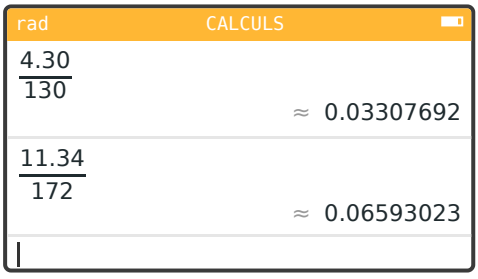
Éthanoate d'octyle (liquide B) : $n_B = \dfrac{m_B}{M_B} = \dfrac{11{,}34}{172} = 6{,}59 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

$n(\text{octan-1-ol}) = 3{,}31 \times 10^{-2}$ mol et $n(\text{éthanoate d'octyle}) = 6{,}59 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Intervertir les masses molaires. La question 4 fixe l'attribution : A est l'alcool ($130\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), B est l'ester ($172\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$).

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses molaires : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



6 Calculer le rendement de cette synthèse.

Données utiles $n_1 = n_2 = 0{,}100$ mol ; $n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_f = 6{,}59 \times 10^{-2}$ mol (Q5)

L'équation montre qu'une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool pour donner une mole d'ester. Comme $n_1 = n_2$, le mélange est stœchiométrique ; si la réaction était totale :

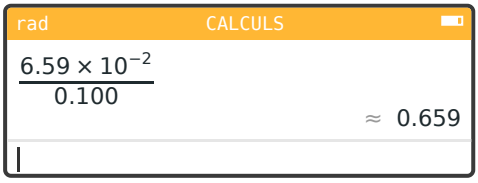
$$n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_{max} = n_1 = n_2 = 0{,}100\ \mathrm{mol}$$

$$\eta = \frac{n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_f}{n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_{max}} = \frac{6{,}59 \times 10^{-2}}{0{,}100} = 0{,}659$$

$\eta = 0{,}659$, soit environ 66 %

COMPRENDRE
Ce résultat s'accorde avec la valeur $\eta = 66\ \%$ donnée plus loin pour un mélange équimolaire : l'équilibre est donc pratiquement atteint après les deux heures de chauffage.

À LA CALCULATRICE



7 En raisonnant sur le quotient de réaction, expliquer pourquoi l'ajout d'un réactif permet de déplacer l'équilibre.

Dans l'état d'équilibre, $Q_r = K$.

Si l'on ajoute alors de l'acide ou de l'alcool, la quantité de ce réactif augmente. Elle figure au dénominateur de $Q_r = \dfrac{n(C_{10}H_{20}O_2) \times n(H_2O)}{n(C_2H_4O_2) \times n(C_8H_{18}O)}$, et le numérateur n'a pas changé à cet instant : Q_r diminue.

On a donc $Q_r < K$: le système n'est plus à l'équilibre et évolue dans le sens direct, celui qui fait augmenter Q_r jusqu'à retrouver la valeur K.

Après l'ajout d'un réactif, $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct, il se forme davantage d'ester et le taux d'avancement augmente.

PIÈGE
Dire que l'ajout d'un réactif modifie K. La constante d'équilibre ne dépend que de la température : c'est Q_r qui change.

MÉTHODE
Critère d'évolution : comparer Q_r à K. Si $Q_r < K$, évolution dans le sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse ; si $Q_r = K$, équilibre.

8 Déterminer la quantité n_1' d'acide éthanoïque à introduire pour obtenir un rendement d'au moins 0,95.

Données utiles $K = 4{,}0$; $n_2 = 0{,}100$ mol ; $Q_{r,éq} = \dfrac{x_{éq}^2}{(n_1' - x_{éq}) \times (n_2 - x_{éq})}$

L'acide est en excès : l'octan-1-ol est le réactif limitant, donc $n(C_{10}H_{20}O_2)_{max} = n_2$. Comme $n(C_{10}H_{20}O_2)_f = x_{éq}$, un rendement de 0,95 impose :

$$x_{éq} = 0{,}95 \times n_2 = 0{,}95 \times 0{,}100 = 0{,}095 \text{ mol}$$

À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$:

$$K = \frac{x_{éq}^2}{(n_1' - x_{éq})(n_2 - x_{éq})} \quad \Longrightarrow \quad n_1' = x_{éq} + \frac{x_{éq}^2}{K\,(n_2 - x_{éq})}$$

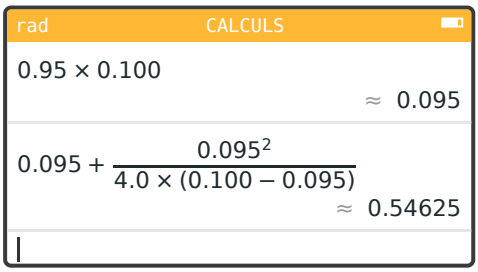
$$n_1' = 0{,}095 + \frac{0{,}095^2}{4{,}0 \times (0{,}100 - 0{,}095)} = 0{,}55 \text{ mol}$$

Il faut introduire au moins $n_1' = 0{,}55$ mol d'acide éthanoïque, soit environ 5,5 fois la quantité d'alcool.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $K = 4{,}0$. Un rendement plus élevé demande encore plus d'acide : n_1' est donc une valeur minimale. On vérifie que $n_1' > n_2$: l'alcool est bien limitant.

MÉTHODE
Traduire le rendement visé en avancement $x_{éq}$, puis isoler littéralement l'inconnue dans $Q_{r,éq} = K$ avant de passer aux valeurs. On évite ainsi une équation du second degré.

À LA CALCULATRICE



Dégradation d'un produit de contraste

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

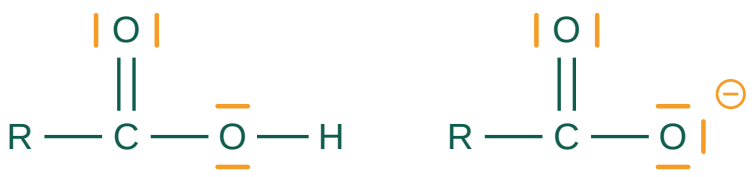
1 À partir de la notation simplifiée de la figure 1 bis, représenter le schéma de Lewis de l'acide diatrizoïque et celui de l'ion carboxylate correspondant.

Chaque atome d'oxygène doit être entouré de quatre doublets (règle de l'octet).

Dans l'acide, l'oxygène doublement lié et celui du groupe $\mathrm{O{-}H}$ engagent deux doublets liants : ils portent chacun deux doublets non liants.

L'ion carboxylate s'obtient en retirant l'ion $\mathrm{H^+}$: l'oxygène qui était lié à H garde le doublet de la liaison rompue. Il n'a plus qu'un doublet liant, porte trois doublets non liants et la charge négative.

Schémas de Lewis ci-dessous : deux doublets non liants sur chaque O de RCOOH ; trois doublets non liants et la charge $-$ sur l'oxygène simplement lié de $\mathrm{RCOO^-}$.



Acide diatrizoïque — Ion carboxylate

1 · Schémas de Lewis de l'acide (à gauche) et de l'ion carboxylate (à droite) ; doublets non liants et charge en orange

PIÈGE
Oublier les doublets non liants des oxygènes, ou placer la charge négative sur le carbone. La charge se place sur l'oxygène qui a perdu son hydrogène.

MÉTHODE
Vérifier chaque oxygène : doublets liants + doublets non liants = 4. Un oxygène à une seule liaison et trois doublets non liants porte une charge $-$.

2 Établir l'équation de la réaction acide-base de l'acide diatrizoïque avec l'eau, puis exprimer la constante d'acidité K_A du couple en fonction des concentrations à l'équilibre.

L'acide RCOOH cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, base du couple $\mathrm{H_3O^+}$ / $\mathrm{H_2O}$:

$$\mathrm{RCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons RCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de cette réaction ; l'eau, solvant, n'y figure pas :

$$K_A = \frac{[\mathrm{RCOO^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{RCOOH}]_{\text{éq}} \times c^\circ} \text{ avec } c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

PIÈGE
Faire apparaître $[\mathrm{H_2O}]$ dans K_A, ou inverser le quotient : les produits (base et $\mathrm{H_3O^+}$) sont au numérateur.

COMPRENDRE
c° rend K_A sans unité. La double flèche traduit un équilibre : la transformation n'est pas supposée totale.

3 Représenter le diagramme de prédominance du couple de l'acide diatrizoïque et identifier l'espèce prédominante dans les eaux usées.

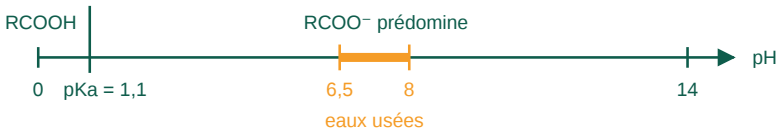
Données utiles $pK_A = 1{,}1$; pH des eaux usées compris entre 6,5 et 8

L'acide $RCOOH$ prédomine pour $pH < pK_A$, sa base conjuguée $RCOO^-$ pour $pH > pK_A$ (diagramme ci-dessous).

Dans les eaux usées, $6{,}5 \leqslant pH \leqslant 8$: le pH est toujours supérieur à $pK_A = 1{,}1$.

L'espèce prédominante dans les eaux usées est l'ion diatrizoate $RCOO^-$.

COMPRENDRE
Avec un écart de plus de 5 unités entre pH et pK_A, la forme acide est totalement négligeable : c'est l'ion, très soluble, qui se retrouve dans les eaux.



3 · Diagramme de prédominance du couple acide diatrizoïque / ion diatrizoate ; en orange, le domaine de pH des eaux usées

4 À l'aide de la figure 2, déterminer les temps de demi-réaction pour les deux acides, puis identifier le produit de contraste qui se dégrade le plus rapidement.

Données utiles concentration initiale des deux acides : $10\ \mu mol \cdot L^{-1}$ (figure 2)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

En considérant la dégradation totale, à $t_{1/2}$ la concentration de l'acide vaut la moitié de sa valeur initiale, soit $\frac{10}{2} = 5{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$.

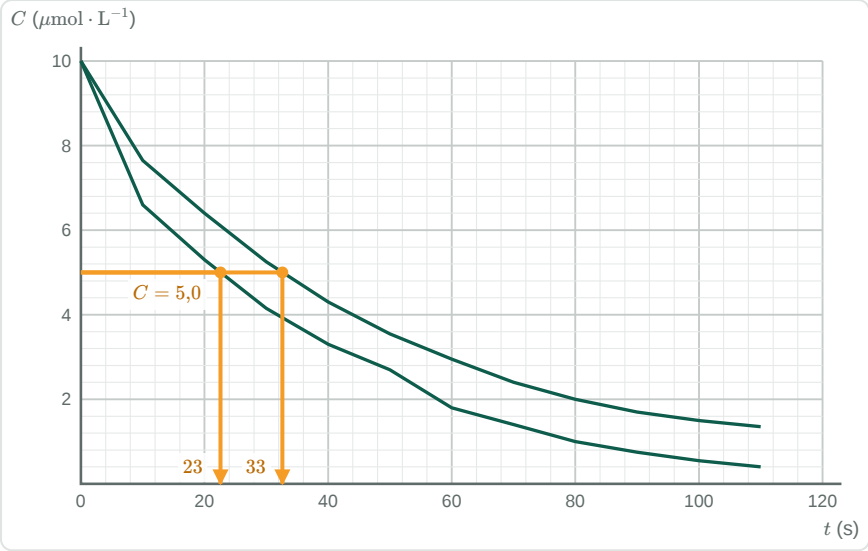
On lit sur la figure 2 l'abscisse du point d'ordonnée $5{,}0\ \mu mol \cdot L^{-1}$ de chaque courbe :

- acide diatrizoïque : $t_{1/2} \approx 23$ s ;
- acide iotalamique : $t_{1/2} \approx 33$ s.

$t_{1/2} \approx 23$ s (diatrizoïque) et $t_{1/2} \approx 33$ s (iotalamique) : l'acide diatrizoïque, de temps de demi-réaction le plus court, se dégrade le plus rapidement.

PIÈGE
Lire la date où la concentration s'annule puis la diviser par deux. Le temps de demi-réaction se lit à la moitié de la concentration initiale, pas à la moitié de la durée totale.

COMPRENDRE
Une lecture graphique donne ici deux chiffres significatifs, à 1 ou 2 s près : toute valeur voisine, justifiée par un tracé, est acceptée.



4 · Figure 2 du sujet avec les lectures : courbe du bas, acide diatrizoïque ; courbe du haut, acide iotalamique

5 Donner la définition de la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[\text{Iop}](t)$.

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est l'opposé de la dérivée de sa concentration par rapport au temps :

$$V = -\frac{\mathrm{d}[\text{Iop}](t)}{\mathrm{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration du réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

COMPRENDRE
Graphiquement, V est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{Iop}](t)$; elle s'exprime ici en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

6 En déduire que, pour une cinétique d'ordre 1, la concentration vérifie l'équation différentielle $\dfrac{\mathrm{d}[\text{Iop}](t)}{\mathrm{d}t} + k \times [\text{Iop}](t) = 0$.

Données utiles ordre 1 : $V = k \times [\text{Iop}](t)$; définition de V (Q5)

On égale les deux expressions de la vitesse volumique de disparition :

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{Iop}](t)}{\mathrm{d}t} = k \times [\text{Iop}](t)$$

En regroupant les termes dans le même membre :

$$\frac{\mathrm{d}[\text{Iop}](t)}{\mathrm{d}t} + k \times [\text{Iop}](t) = 0$$, ce qui est bien l'équation attendue.

MÉTHODE
Équation $y' + ky = 0$: les solutions sont $y(t) = y(0)\,\mathrm{e}^{-kt}$. On le vérifie en dérivant : $y' = -k\,y$.

7 À partir des données et de la courbe de modélisation de la figure 3, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé. Relier les paramètres a et b du programme Python aux constantes $[\text{Iop}]_0$ et k.

Données utiles valeurs renvoyées par le programme : $a = 9{,}70$ et $b = 0{,}020$; solution : $[\text{Iop}](t) = [\text{Iop}]_0 \times \mathrm{e}^{-kt}$

Le programme ajuste aux mesures la fonction `a * np.exp(-b*x)`, où `x` est le temps : c'est la forme de la solution de l'équation différentielle d'ordre 1.

Sur la figure 3, la courbe modélisée passe par les points expérimentaux ou très près d'eux, sur toute la durée de l'expérience : le modèle d'ordre 1 est validé.

Par identification avec $[\text{Iop}](t) = [\text{Iop}]_0 \times \mathrm{e}^{-kt}$:

$a = [\text{Iop}]_0 = 9{,}70\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $b = k = 0{,}020\ \text{s}^{-1}$

PIÈGE
Donner a et b sans unité. Le temps est en secondes et la concentration en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: k est en s^{-1}.

COMPRENDRE
Le modèle donne $9{,}70$ à $t = 0$ alors que la mesure vaut $10{,}0$: un ajustement cherche le meilleur accord global, il ne passe pas forcément par le premier point.

8 En précisant la méthode, déterminer la durée minimum t_m du traitement pour que l'eau traitée ne dépasse pas la concentration en masse fixée.

Données utiles $[\text{Iop}]_0 = 10{,}0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{m,\max} = 2{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 777\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $k = 0{,}020\ \text{s}^{-1}$ (Q7)

Méthode : convertir la concentration en masse limite en concentration en quantité de matière, puis chercher la date à laquelle le modèle d'ordre 1 atteint cette valeur.

Concentration limite :

$$[\text{Iop}]_{\max} = \frac{C_{m,\max}}{M} = \frac{2{,}0\times10^{-3}}{777} = 2{,}57\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

soit $[\text{Iop}]_{\max} = 2{,}57\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le rayonnement est identique : k garde la même valeur. À la date t_m : $[\text{Iop}]_0 \times \text{e}^{-k\,t_m} = [\text{Iop}]_{\max}$, donc

$$t_m = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{[\text{Iop}]_0}{[\text{Iop}]_{\max}}\right) = \frac{1}{0{,}020}\times\ln\left(\frac{10{,}0}{2{,}57}\right) = 67{,}9\ \text{s}$$

$t_m \approx 68\ \text{s}$: le traitement doit durer au moins 68 s.

PIÈGE

Comparer directement $2{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ aux concentrations en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Convertir d'abord, en gardant les milligrammes en grammes : $2{,}0\times10^{-3}\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE

Avec le paramètre $a = 9{,}70$ à la place de $10{,}0$, on obtient 66 s : même ordre de grandeur. La figure 3 confirme : la courbe passe à $2{,}6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entre 60 s et 70 s.

MÉTHODE

Pour isoler t dans une exponentielle : isoler e^{-kt}, puis prendre le logarithme népérien des deux membres. Deux chiffres significatifs, comme $2{,}0$ et $0{,}020$.

À LA CALCULATRICE

