Corrigé complet — Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme)

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

Ex 1	**Newton car** Quantité de mouvement · Deuxième loi de Newton · Chute dans un champ de pesanteur uniforme · Incertitude de mesure · Effet Doppler · Énergie mécanique et travail	11 pts	1 h 50	15 questions	p. 2
Ex 2	**Gélule de guarana** Formule semi-développée · Masse molaire · Spectre RMN du proton · Spectre d'absorption UV-visible · Loi de Beer-Lambert · Dosage par étalonnage	4 pts	40 min	8 questions	p. 8
Ex 3	**Le lait de chèvre** Formule topologique · Couple acide/base de Brönsted · Diagramme de distribution et $\mathrm{p}K_a$ · Titrage conductimétrique · Équivalence · Concentration en masse	5 pts	50 min	10 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Algues et alimentation** Titrage conductimétrique · Équivalence d'un titrage · Réaction de précipitation · Quantité de matière et masse · Proportionnalité et prélèvement · Résolution de problème	5 pts	50 min	2 questions	p. 17

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

Newton car

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1 Après avoir brûlé la ficelle, faire l'inventaire des forces modélisant les actions extérieures qui agissent sur le système S.

Le système S = {chariot + ficelle + élastique + masselotte} est soumis à :

- son poids $\vec{P}$, vertical, dirigé vers le bas ;
- la réaction normale $\vec{R}$ des pailles, verticale, dirigée vers le haut ;
- des frottements $\vec{f}$ (pailles, air), opposés au mouvement, éventuellement négligeables.

Forces extérieures : poids $\vec{P}$, réaction du support $\vec{R}$, frottements $\vec{f}$.

PIÈGE
Citer la force de l'élastique sur la masselotte ou sur le chariot. Ce sont des forces intérieures au système S : elles ne figurent pas dans l'inventaire.

1.2 À quelle condition le système S peut-il être considéré comme pseudo-isolé ? Dans ce cas, montrer que sa quantité de mouvement est nulle.

Le système est pseudo-isolé si les forces extérieures se compensent : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, c'est-à-dire $\vec{P} + \vec{R} = \vec{0}$ avec des frottements négligeables.

Deuxième loi de Newton dans le référentiel terrestre galiléen : $\dfrac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, donc $\vec{p}$ est un vecteur constant.

Or à $t = 0$ le système est immobile : $\vec{p}(0) = \vec{0}$.

La quantité de mouvement se conserve : $\vec{p} = \vec{0}$ à chaque instant, avant comme après la rupture de la ficelle.

PIÈGE
Se contenter de « le système est immobile donc $\vec{p} = \vec{0}$ ». Il faut les deux arguments : $\vec{p}$ constante (système pseudo-isolé) et $\vec{p}$ nulle au départ.

COMPRENDRE
Ancien programme : la quantité de mouvement $\vec{p} = m\,\vec{v}$ et sa conservation ne sont plus exigibles en spécialité. Aujourd'hui, la deuxième loi s'écrit $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m\,\vec{a}$.

1.3 Déterminer la relation donnant $\vec{v}_{C0}$ en fonction de $\vec{v}_{m0}$, M et m. Prévoir le sens du mouvement du chariot.

Les masses de la ficelle et de l'élastique étant négligées, juste après la rupture :

$$\vec{p} = M\,\vec{v}_{C0} + m\,\vec{v}_{m0} = \vec{0}$$

$$\vec{v}_{C0} = -\frac{m}{M}\,\vec{v}_{m0}$$

Le signe « $-$ » indique que le chariot part dans le sens opposé à celui de la masselotte, sur la même direction : la masselotte est éjectée d'un côté, le chariot recule de l'autre.

COMPRENDRE
C'est le principe de la propulsion par réaction, celui d'une fusée qui éjecte ses gaz. En valeur, $v_{C0} = \dfrac{m}{M}\,v_{m0}$.

2.1 Faire l'inventaire des forces qui s'exercent sur le chariot lors de la chute (action de l'air négligée).

Pendant la chute, le chariot n'est plus en contact avec la table et l'action de l'air est négligée.

Le chariot n'est soumis qu'à son poids $\vec{P} = M\,\vec{g}$: c'est une chute libre.

PIÈGE
Ajouter une « force de lancement » ou la force de l'élastique. Elles n'agissent plus après le départ : la vitesse initiale n'est pas une force.

2.2 Donner le résultat de la mesure de x_P accompagné de son incertitude élargie pour un niveau de confiance de 95 %.

Données utiles x_P (cm) : 65 ; 66 ; 61 ; 62 ; 61 ; 63 ; 59 ; 65 ; 60 ; 63 ; $n = 10$; $U(X) = 2\,\frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$

Avec le mode statistique de la calculatrice, pour les 10 mesures :

- moyenne : $\overline{x_P} = 62{,}5$ cm ;
- écart type expérimental : $\sigma_{n-1} = 2{,}32$ cm.

Incertitude élargie : $U(x_P) = 2 \times \dfrac{2{,}32}{\sqrt{10}} = 1{,}47$ cm, arrondie par excès à 2 cm (un seul chiffre significatif).

La moyenne est alors arrondie au centimètre, comme l'incertitude.

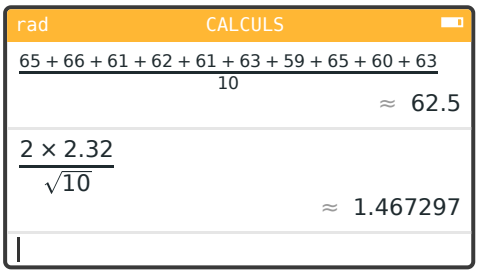
$$x_P = (63 \pm 2)\ \text{cm}$$

PIÈGE
Prendre l'écart type σ_n au lieu de σ_{n-1} sur la calculatrice (noté s_x ou σ_{n-1} selon les modèles).

COMPRENDRE
Une incertitude s'arrondit par excès, à un chiffre significatif (deux au plus), et la valeur mesurée s'arrête au même rang. L'écriture $x_P = (62{,}5 \pm 1{,}5)$ cm convient aussi.

COMPRENDRE
Programme actuel : on attend l'incertitude-type $u(x_P) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = 0{,}73$ cm. L'incertitude élargie, qui la double, n'est plus exigible.

À LA CALCULATRICE



2.3 Montrer que les équations horaires du mouvement du chariot s'écrivent $x(t) = v_{C0}\,t$ et $z(t) = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2$.

Système {chariot}, de masse M constante, assimilé à un point ; référentiel terrestre supposé galiléen ; seule force : le poids $\vec{P} = M\,\vec{g}$.

Deuxième loi de Newton : $M\,\vec{a} = M\,\vec{g}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$, soit dans le repère (xOz) :

$$a_x = 0 \qquad a_z = -g$$

Comme $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$, on cherche les primitives : $v_x = C_1$ et $v_z = -g\,t + C_2$.

À $t = 0$, la vitesse $\vec{v}_{C0}$ est horizontale, dans le sens de l'axe (Ox) : $v_x(0) = v_{C0}$ et $v_z(0) = 0$, d'où $C_1 = v_{C0}$ et $C_2 = 0$.

$$v_x(t) = v_{C0} \qquad v_z(t) = -g\,t$$

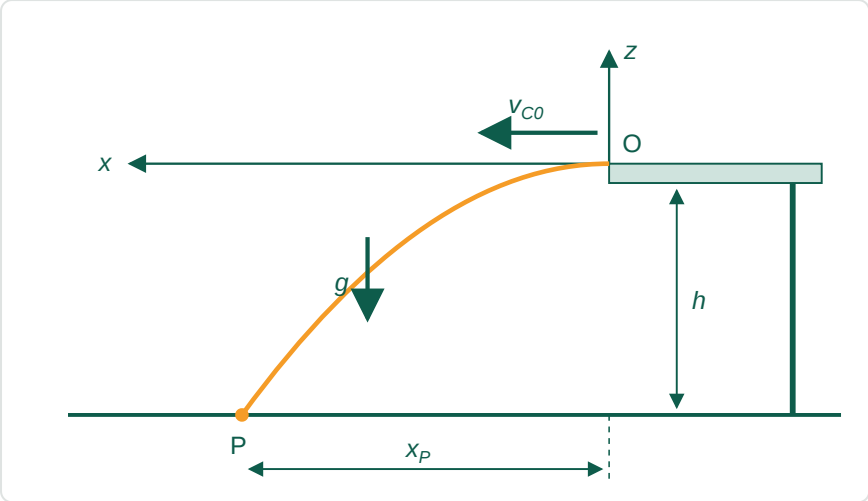
Comme $\vec{v} = \dfrac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}$, on cherche à nouveau les primitives : $x = v_{C0}\,t + C_3$ et $z = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2 + C_4$.

À $t = 0$, le chariot est en O : $x(0) = 0$ et $z(0) = 0$, d'où $C_3 = C_4 = 0$.

$$x(t) = v_{C0}\,t \text{ et } z(t) = -\frac{1}{2}\,g\,t^2$$

PIÈGE
L'axe (Ox) du sujet pointe vers la gauche, dans le sens de $\vec{v}_{C0}$: $v_x(0) = +v_{C0}$. L'axe (Oz) pointe vers le haut : $a_z = -g$.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : système, référentiel, forces, deuxième loi, projection de $\vec{a}$, puis deux recherches de primitives, chaque constante étant fixée par une condition initiale écrite explicitement.



2.3 · Chute du chariot dans le repère (xOz) du sujet : la trajectoire (en orange) est un arc de parabole de sommet O.

2.4 En déduire la valeur de la vitesse initiale v_{C0} en explicitant la démarche.

Données utiles $h = 75{,}0\ \text{cm}$; $g = 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; $x_P = 63\ \text{cm}$ (2.2)

Le chariot touche le sol au point P, de coordonnées x_P et $z_P = -h$, à la date t_P.

D'après $z(t)$: $-h = -\dfrac{1}{2}\,g\,t_P^2$, donc $t_P = \sqrt{\dfrac{2h}{g}}$.

D'après $x(t)$: $x_P = v_{C0}\,t_P$, donc

$$v_{C0} = \frac{x_P}{t_P} = x_P\sqrt{\frac{g}{2h}}$$

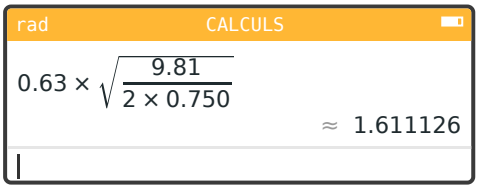
$$v_{C0} = 0{,}63 \times \sqrt{\frac{9{,}81}{2 \times 0{,}750}} = 1{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$v_{C0} = 1{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

PIÈGE
Laisser x_P et h en centimètres, ou écrire $z_P = +h$: le sol est sous l'origine, donc $z_P = -h$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme x_P, la donnée la moins précise. La durée de chute, $t_P = 0{,}39$ s, ne dépend pas de la vitesse de lancement.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Comment appelle-t-on chacun des pics qui apparaît sur le spectre du signal ? Justifier.

Le spectre comporte deux pics, à $3675\ \text{Hz}$ et à $7350\ \text{Hz}$. Or $7350 = 2 \times 3675$: la fréquence du second pic est un multiple entier de celle du premier.

Ce sont des harmoniques : le pic à $3675\ \text{Hz}$ est le fondamental (rang 1), le pic à $7350\ \text{Hz}$ est l'harmonique de rang 2.

COMPRENDRE
La fréquence du fondamental est celle du son : elle fixe sa hauteur. Les harmoniques suivants, de fréquences $f_n = n\,f_1$, déterminent son timbre.

3.1.2 Le son du buzzer est-il pur ou complexe ? Justifier.

Le spectre d'un son pur ne contient qu'un seul pic. Ici il en contient deux ; de plus, le signal de la figure 1 est périodique mais n'est pas sinusoïdal.

Le son du buzzer est un son complexe.

3.1.3 À partir de la figure 1, déterminer la fréquence f_E du son émis par le buzzer. Est-elle en accord avec le spectre de la figure 2 ?

Données utiles figure 1 : $\Delta t = 2{,}18\ \text{ms}$; figure 2 : fondamental à $3675\ \text{Hz}$

Sur la figure 1, la durée Δt sépare deux maximums entre lesquels on compte 8 périodes : $\Delta t = 8\,T$.

$$f_E = \frac{1}{T} = \frac{8}{\Delta t} = \frac{8}{2{,}18 \times 10^{-3}} = 3{,}67 \times 10^3\ \text{Hz}$$

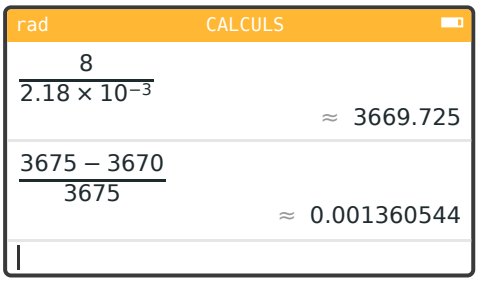
Le fondamental du spectre est à $3675\ \text{Hz}$. Écart relatif : $\dfrac{3675 - 3670}{3675} \approx 0{,}1\ \%$.

$f_E = 3{,}67 \times 10^3\ \text{Hz}$, en accord avec le fondamental du spectre ($3675\ \text{Hz}$).

PIÈGE
Oublier de convertir Δt en secondes : on obtiendrait $3{,}67\ \text{Hz}$, un son inaudible.

MÉTHODE
Mesurer plusieurs périodes d'un coup divise l'erreur de lecture par leur nombre. Compter les intervalles entre maximums, pas les maximums : 9 sommets délimitent 8 périodes.

À LA CALCULATRICE



3.2.1 Expliquer en quelques lignes en quoi consiste l'effet Doppler.

Quand un émetteur d'ondes et un récepteur sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, la fréquence de l'onde reçue diffère de la fréquence de l'onde émise.

Si l'émetteur et le récepteur se rapprochent, la fréquence reçue est plus grande que la fréquence émise : le son est perçu plus aigu. S'ils s'éloignent, elle est plus petite : le son est perçu plus grave.

Effet Doppler : décalage entre fréquence reçue et fréquence émise, dû au mouvement relatif de l'émetteur et du récepteur ; le décalage augmente avec la vitesse relative.

3.2.2 L'expérience se déroule à 25,0 °C. Quelle est alors la valeur de la vitesse de propagation du son dans l'air ?

Données utiles $v_{\text{son}}(\theta) = v_{\text{son}}(0\ ^\circ\text{C}) \times \sqrt{1 + \dfrac{\theta}{273}}$; $v_{\text{son}}(0\ ^\circ\text{C}) = 331\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $\theta = 25{,}0\ ^\circ\text{C}$

$$v_{\text{son}} = 331 \times \sqrt{1 + \frac{25{,}0}{273}} = 346\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$v_{\text{son}} = 346\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $25{,}0\ ^\circ\text{C}$

PIÈGE
La température reste en degrés Celsius dans cette relation : le nombre 273 de la formule assure déjà le passage aux kelvins.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$331 \times \sqrt{1 + \frac{25.0}{273}} \approx 345.8237$

3.2.3 Estimer la valeur de la vitesse du chariot en explicitant la démarche.

Données utiles $f_E = 3675$ Hz ; approche : $f'_R = 3690$ Hz ; éloignement : $f_R = 3658$ Hz ; $v_{\text{son}} = 346\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (3.2.2)

On prend pour fréquence émise celle du fondamental, lue sur le spectre : $f_E = 3675$ Hz.

Approche. $f'_R = f_E \dfrac{v_{\text{son}}}{v_{\text{son}} - v_c}$ donne $f'_R\,(v_{\text{son}} - v_c) = f_E\, v_{\text{son}}$, d'où

$$v_c = v_{\text{son}} \frac{f'_R - f_E}{f'_R} = 346 \times \frac{3690 - 3675}{3690} = 1{,}4\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Éloignement. $f_R = f_E \dfrac{v_{\text{son}}}{v_{\text{son}} + v_c}$ donne $f_R\,(v_{\text{son}} + v_c) = f_E\, v_{\text{son}}$, d'où

$$v_c = v_{\text{son}} \frac{f_E - f_R}{f_R} = 346 \times \frac{3675 - 3658}{3658} = 1{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Moyenne des deux déterminations : $v_c = \dfrac{1{,}4 + 1{,}6}{2} = 1{,}5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

$v_c \approx 1{,}5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur cohérente avec celle obtenue par la chute ($1{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

COMPRENDRE

Les décalages ne valent que 15 et 17 Hz sur des fréquences connues au hertz près : chaque vitesse n'est fiable qu'à environ 10 %. D'où le verbe « estimer » et deux chiffres significatifs.

MÉTHODE

Le rapport des deux relations élimine f_E : $\dfrac{f'_R}{f_R} = \dfrac{v_{\text{son}} + v_c}{v_{\text{son}} - v_c}$, soit $v_c = v_{\text{son}} \dfrac{f'_R - f_R}{f'_R + f_R} = 1{,}5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
Une seule réponse, sans dépendre de la lecture de f_E.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{346 \times (3690 - 3675)}{3690} \approx 1.406504$

$\dfrac{346 \times (3675 - 3658)}{3658} \approx 1.607983$

$\dfrac{346 \times (3690 - 3658)}{3690 + 3658} \approx 1.506805$

4.1 Sachant que la variation de l'énergie mécanique est égale au travail des forces non conservatives, déterminer la valeur de la force de frottement.

Données utiles $M = 200\ \text{g}$; $d = 246\ \text{cm}$; vitesse initiale $v_i = 1{,}6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; vitesse finale nulle

Entre le départ et l'arrêt : $\Delta E_m = W(\vec{f})$.

Le chariot roule à l'horizontale : son énergie potentielle de pesanteur ne varie pas, donc $\Delta E_m = \Delta E_c = 0 - \dfrac{1}{2} M v_i^2$.

La force $\vec{f}$, constante, est opposée au déplacement de longueur d : $W(\vec{f}) = f\,d\,\cos(180^\circ) = -f\,d$. La réaction normale, perpendiculaire au déplacement, ne travaille pas.

$$-\frac{1}{2} M v_i^2 = -f\,d \quad \text{donc} \quad f = \frac{M v_i^2}{2\,d}$$

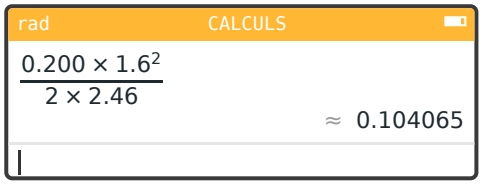
$$f = \frac{0{,}200 \times 1{,}6^2}{2 \times 2{,}46} = 0{,}10\ \text{N}$$

$f = 0{,}10\ \text{N}$

PIÈGE
Conversions : $M = 0{,}200\ \text{kg}$ et $d = 2{,}46\ \text{m}$. Ne pas oublier le signe « $-$ » du travail résistant, sinon f sort négative.

COMPRENDRE
Cette force vaut environ 5 % du poids du chariot ($M\,g \approx 1{,}96\ \text{N}$) : rouler sur des pailles limite bien les frottements.

À LA CALCULATRICE



4.2 Au vu de l'ensemble de l'étude, quels paramètres peut-on modifier pour gagner le « Newton Car » challenge ?

Il faut parcourir la plus grande distance. D'après 4.1, $d = \dfrac{M v_{C0}^2}{2 f}$; d'après 1.3, $v_{C0} = \dfrac{m}{M} v_{m0}$. On peut donc :

- augmenter la vitesse initiale v_{C0} du chariot : masselotte plus lourde (m plus grande), chariot plus léger (M plus petite), masselotte éjectée plus vite (élastique plus tendu ou plus raide) ;
- diminuer les frottements f : pailles bien rondes, régulièrement espacées et parallèles, sol lisse et horizontal.

Paramètres : masses m et M, tension de l'élastique (donc v_{m0}), qualité du roulement (donc f).

COMPRENDRE
La distance varie comme v_{C0}^2 : doubler la vitesse initiale la multiplie par quatre. Agir sur la vitesse de départ est le levier le plus efficace.

Gélule de guarana

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

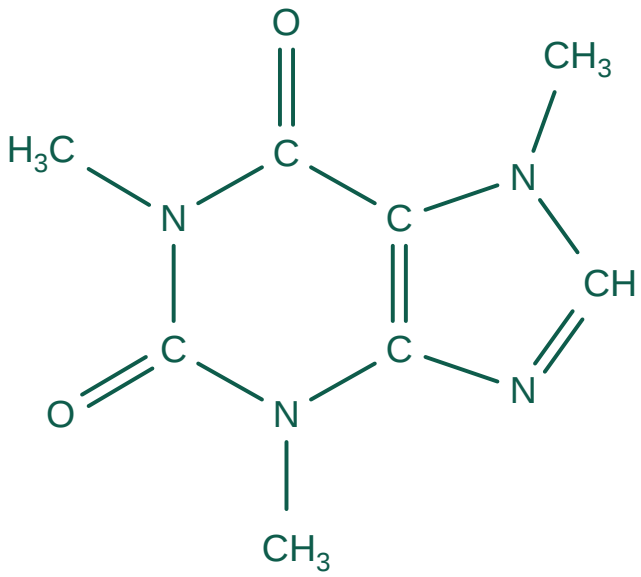
1.1 Représenter la formule semi-développée de la molécule de caféine.

Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de trait sans symbole est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On obtient trois groupes CH_3 portés par des atomes d'azote, un groupe CH et quatre atomes de carbone sans hydrogène.

Formule semi-développée : voir le schéma ci-dessous ; formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$.

PIÈGE
Oublier les groupes CH_3 au bout des trois traits partant des atomes d'azote, ou l'atome d'hydrogène du carbone situé entre les deux azotes du cycle à cinq atomes.

MÉTHODE
Vérifier la valence de chaque atome une fois le schéma terminé : 4 liaisons pour C, 3 pour N, 2 pour O, 1 pour H.



1.1 · Formule semi-développée de la caféine

1.2 Calculer la masse molaire de la caféine.

Données utiles $M(C) = 12{,}0$; $M(H) = 1{,}0$; $M(N) = 14{,}0$; $M(O) = 16{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$ (1.1)

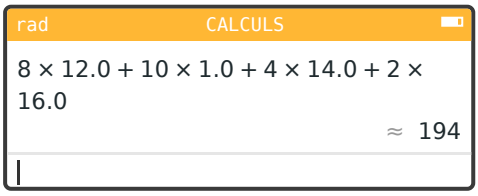
$$M = 8\,M(C) + 10\,M(H) + 4\,M(N) + 2\,M(O)$$

$$M = 8 \times 12{,}0 + 10 \times 1{,}0 + 4 \times 14{,}0 + 2 \times 16{,}0$$

$$M = 194{,}0\ g \cdot mol^{-1}$$

COMPRENDRE
Dans une somme, le résultat garde la précision du terme le moins précis : ici le dixième de $g \cdot mol^{-1}$. Dans un produit ou un quotient, on garde le nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



1.3 Combien de signaux doit-on observer sur le spectre RMN du proton de la caféine ? Justifier.

Des protons équivalents (même environnement chimique) donnent un seul signal.

La molécule ne possède aucune symétrie : les trois groupes $\mathrm{CH_3}$ ont des environnements différents (voisins de l'azote différents). Chacun forme un groupe de 3 protons équivalents. Le proton du groupe CH forme un quatrième groupe.

4 groupes de protons équivalents, donc 4 signaux.

PIÈGE
Regrouper les trois $\mathrm{CH_3}$ en un seul signal parce qu'ils sont tous liés à un azote. Il faut comparer l'environnement complet de chaque groupe.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN du proton figurait au programme de Terminale S. Elle n'est plus exigible dans le programme actuel de spécialité, qui conserve les spectres infrarouge et UV-visible.

1.4 Prévoir la multiplicité des différents signaux du spectre RMN du proton de la caféine. Justifier.

Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins (portés par les atomes de carbone voisins) donne un signal à $n+1$ pics.

Chaque groupe $\mathrm{CH_3}$ est lié à un atome d'azote, et le carbone du groupe CH n'est lié qu'à deux atomes d'azote : aucun carbone voisin ne porte d'hydrogène, donc $n = 0$ pour les quatre groupes.

Les 4 signaux sont des singulets ($0 + 1 = 1$ pic).

PIÈGE
Compter comme voisins les protons d'un même groupe : les trois protons d'un $\mathrm{CH_3}$ sont équivalents et ne se couplent pas entre eux.

1.5 Commenter les courbes d'intégration des signaux du spectre RMN.

La hauteur du saut de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons responsables du signal.

Sur le spectre, les trois signaux situés entre 3 et 4 ppm ont des sauts de même hauteur, trois fois plus grands que celui du signal proche de 7,5 ppm.

Sauts dans les proportions 3 / 3 / 3 / 1 : trois groupes $\mathrm{CH_3}$ (3 H chacun) et le proton du CH (1 H), soit 10 H, en accord avec $\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}$.

MÉTHODE
Mesurer chaque saut à la règle, diviser par le plus petit, puis vérifier que la somme des entiers obtenus redonne le nombre total d'atomes d'hydrogène de la formule brute.

2.1 À quelle longueur d'onde régler le spectrophotomètre pour l'analyse quantitative de la caféine ? Peut-on utiliser un spectrophotomètre visible ?

On règle l'appareil sur la longueur d'onde du maximum d'absorption : les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles, donc la mesure est la plus précise. Le spectre donne $\lambda_{\max} = 271\ \mathrm{nm}$.

Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm à 800 nm : 271 nm appartient à l'ultraviolet.

Réglage à $\lambda = 271\ \mathrm{nm}$; un spectrophotomètre visible ne convient pas, il faut un appareil UV.

PIÈGE
Choisir le pic à 220 nm : c'est un maximum local, l'absorbance y est plus faible (environ 0,35 contre 0,5).

2.2 La molécule de caféine est-elle colorée ? Justifier.

Une espèce est colorée si elle absorbe des radiations du domaine visible (400 nm à 800 nm).

Le spectre de la caféine ne montre d'absorption que dans l'ultraviolet : l'absorbance devient très faible au-delà de 300 nm, et rien n'indique une absorption dans le visible.

La caféine n'absorbe pas dans le visible : elle est incolore.

COMPRENDRE
Le spectre fourni s'arrête à 340 nm. La conclusion repose sur la décroissance de l'absorbance vers les grandes longueurs d'onde ; une solution de caféine est effectivement incolore.

2.3 Combien de gélules un adolescent de 60 kg peut-il ingérer sans aucun risque pour sa santé ?

Données utiles dose maximale : 3 mg par kg et par jour ; tableau d'étalonnage ; solution S : $A = 0{,}524$, dilution au dixième ; gélule dissoute dans $V = 500\ \text{mL}$; $M = 194{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.2)

Masse maximale de caféine par jour : $m_{\max} = 3 \times 60 = 180\ \text{mg}$.

Étalonnage. Les rapports $\dfrac{A}{c}$ des six solutions filles valent 9,20 ; 9,04 ; 9,03 ; 8,80 ; 8,90 ; 8,83 $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$: ils sont presque égaux, donc $A = k\,c$ (loi de Beer-Lambert), avec pour moyenne $k = 8{,}97\ \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

Solution S : $c_S = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}524}{8{,}97} = 5{,}84 \times 10^{-2}\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution de la gélule, dix fois plus concentrée : $c_0 = 10\,c_S = 0{,}584\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

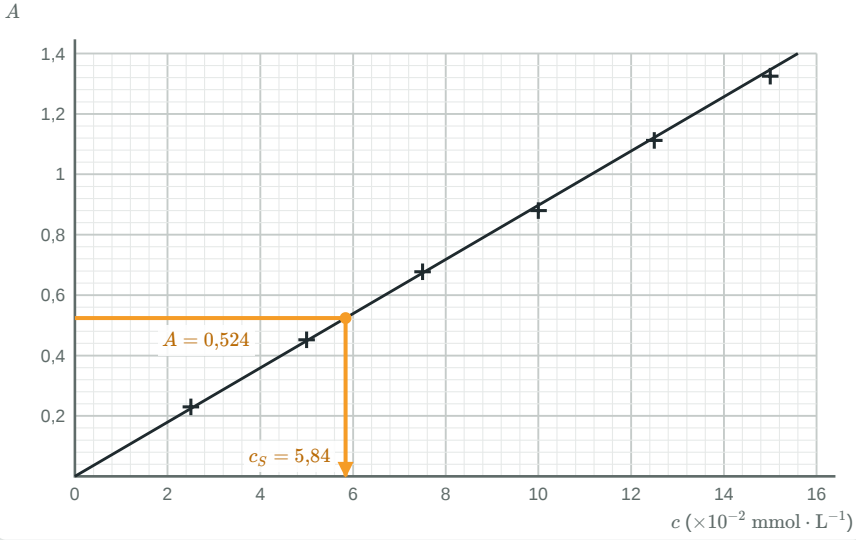
Masse de caféine dans une gélule : $m = c_0\,V\,M = 0{,}584 \times 0{,}500 \times 194{,}0 = 56{,}7\ \text{mg}$, calcul mené avec la valeur non arrondie de c_0 (des $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ multipliées par des L et des $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donnent des mg).

Nombre de gélules : $\dfrac{m_{\max}}{m} = \dfrac{180}{56{,}7} \approx 3{,}2$. Trois gélules apportent $3 \times 56{,}7 = 170\ \text{mg} < 180\ \text{mg}$; quatre en apporteraient $227\ \text{mg} > 180\ \text{mg}$.

L'adolescent de 60 kg peut ingérer au plus 3 gélules par jour.

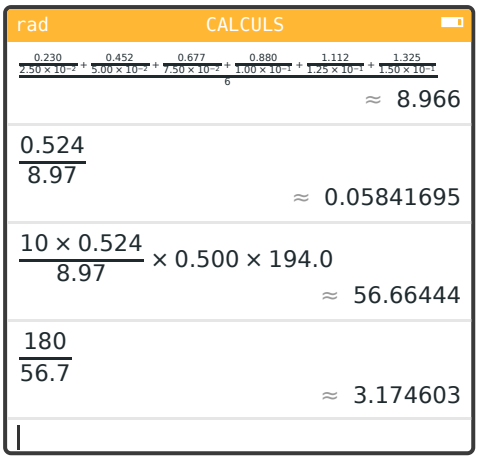
PIÈGE
Oublier la dilution au dixième : on trouverait 5,67 mg par gélule et une trentaine de gélules autorisées. Arrondir ensuite 3,2 à l'entier inférieur, jamais au supérieur, puisqu'il s'agit d'un seuil à ne pas dépasser.

MÉTHODE
Sans papier millimétré, la moyenne des rapports A/c remplace le tracé de la droite d'étalonnage. Avec un graphique, on lit directement l'abscisse du point d'ordonnée $A = 0{,}524$.



2.3 · Droite d'étalonnage et lecture pour la solution S

À LA CALCULATRICE



Le lait de chèvre

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Nommer la représentation donnée de l'acide caprique, entourer la chaîne de longueur moyenne et vérifier que sa masse molaire vaut $172\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Données utiles $M(\mathrm{H}) = 1{,}0$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

C'est une **formule topologique**. La chaîne de longueur moyenne est la chaîne carbonée, qui compte 10 atomes de carbone (entourée sur le schéma).

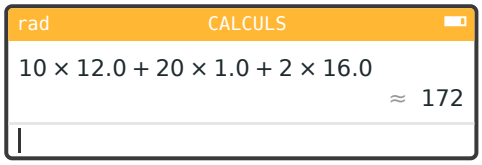
Chaque sommet ou extrémité de la ligne brisée est un atome de carbone, complété en hydrogène : formule brute $\mathrm{C_{10}H_{20}O_2}$.

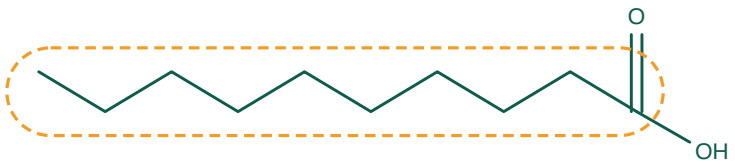
$M = 10\,M(\mathrm{C}) + 20\,M(\mathrm{H}) + 2\,M(\mathrm{O}) = 10\times 12{,}0 + 20\times 1{,}0 + 2\times 16{,}0$

$M = 172{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$: on retrouve bien $172\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

PIÈGE
Oublier le carbone du groupe carboxyle ou mal compter les hydrogène : $\mathrm{CH_3}$ au bout de la chaîne, huit $\mathrm{CH_2}$, puis COOH, soit $3+16+1=20$ atomes H.

À LA CALCULATRICE





1.1 · Formule topologique de l'acide caprique ; la chaîne carbonée est entourée

1.2 Représenter un exemple d'acide carboxylique à chaîne courte et le nommer.

Un acide carboxylique porte le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$. Avec une chaîne de deux atomes de carbone seulement :

$\mathrm{CH_3-COOH}$: **acide éthanoïque**.

COMPRENDRE
D'autres réponses sont acceptées : acide méthanoïque HCOOH, acide propanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$. Le nom se construit sur celui de l'alcane de même chaîne : « acide » + radical + terminaison « -oïque ».

1.3 Définir un acide selon Brönsted, justifier que l'acide caprique a des propriétés acido-basiques et donner son couple acide/base.

Selon Brönsted, un acide est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

L'acide caprique possède un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ dont la liaison $\mathrm{O-H}$ est polarisée : il peut céder un ion $\mathrm{H^+}$ selon $\mathrm{RCOOH = RCOO^- + H^+}$.

Couple acide/base : RCOOH / $\mathrm{RCOO^-}$ (acide caprique / ion caprate).

PIÈGE
Dans l'écriture d'un couple, l'acide se place à gauche et la base à droite. La base conjuguée porte une charge négative : écrire RCOO sans charge est compté faux.

1.4.1 Attribuer chaque courbe de la figure 1 à une forme du couple et déterminer le $\mathrm{p}K_a$ en expliquant la démarche.

En milieu très acide (pH faible), c'est la forme acide qui domine. La **courbe 1**, proche de 100 % aux faibles pH, est celle de l'acide RCOOH ; la **courbe 2**, proche de 100 % aux pH élevés, est celle de la base $\mathrm{RCOO^-}$.

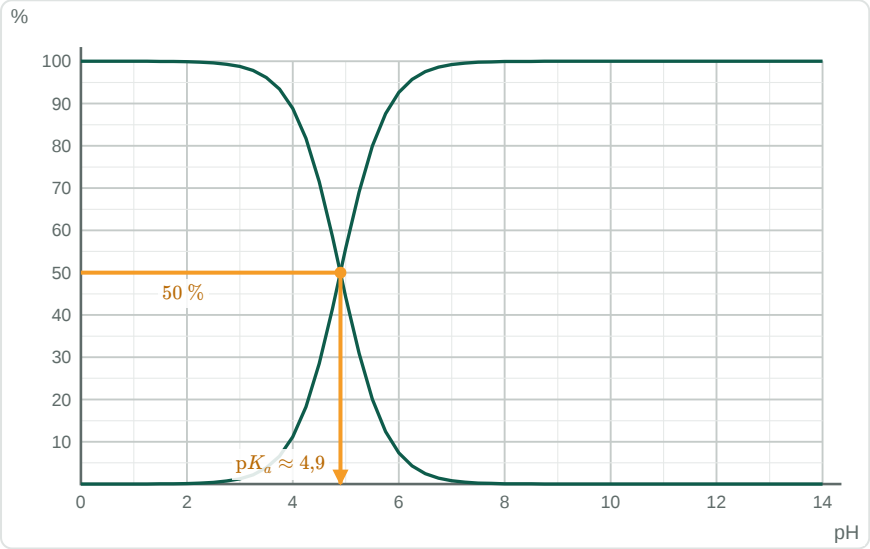
Pour le couple : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]}$.

Au croisement des courbes, chaque forme représente 50 % : $[\mathrm{RCOO^-}] = [\mathrm{RCOOH}]$, donc $\log 1 = 0$ et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$. On lit l'abscisse de ce point.

$\mathrm{p}K_a \approx 4{,}9$

COMPRENDRE
Une graduation vaut 2 unités de pH : le croisement est un peu avant le milieu de l'intervalle 4 – 6. Une lecture entre 4,8 et 5,0 est acceptable.

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, le $\mathrm{p}K_a$ est l'abscisse du point d'intersection (ordonnée 50 %). L'acide domine à gauche de ce point, la base à droite.



1.4.1 · Figure 1 du sujet : courbe 1 décroissante, courbe 2 croissante ; lecture du point de croisement

1.4.2 En déduire la forme acido-basique majoritaire dans le lait de chèvre.

Données utiles $\mathrm{pH} = 6{,}0$; $\mathrm{p}K_a = 4{,}9$ (1.4.1)

$\mathrm{pH} = 6{,}0 > \mathrm{p}K_a = 4{,}9$: la base du couple prédomine (à pH 6, la courbe 2 est au-dessus de la courbe 1).

Dans le lait de chèvre, c'est la base $\mathrm{RCOO^-}$ (ion caprate) qui est majoritaire.

1.4.3 Dans le lait de chèvre, peut-on négliger une des formes acido-basiques devant l'autre (critère : concentration au moins 100 fois plus faible) ?

Données utiles $\mathrm{pH} = 6{,}0$; $\mathrm{p}K_a = 4{,}9$ (1.4.1)

De $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]}$ on tire :

$$\frac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{6{,}0-4{,}9} = 10^{1{,}1} \approx 13$$

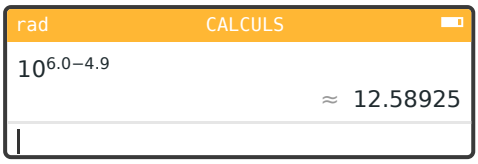
La base est environ 13 fois plus concentrée que l'acide, ce qui est inférieur à 100.

$\dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]} \approx 13 < 100$: aucune des deux formes n'est négligeable devant l'autre.

PIÈGE
Confondre « majoritaire » et « seule présente ». Cette conclusion sert en 2.4 : le titrage ne dose que la base, il faudra ajouter l'acide.

COMPRENDRE
Le rapport vaut 100 quand $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + 2$, soit 6,9 ici. Vérification graphique : à pH 6, la courbe 1 est encore à environ 7 %, donc au-dessus de 1 %.

À LA CALCULATRICE



2.1 Choisir la solution titrante en justifiant et établir l'équation de la réaction support du titrage.

L'espèce majoritaire à titrer est la base $\mathrm{RCOO^-}$ (1.4.2). Une base réagit avec un acide : on choisit la **solution d'acide chlorhydrique**, qui apporte l'acide $\mathrm{H_3O^+}$. Les ions $\mathrm{HO^-}$ de la soude, eux-mêmes basiques, ne réagiraient pas avec $\mathrm{RCOO^-}$.

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

COMPRENDRE
Une réaction de titrage doit être totale, rapide et unique : on l'écrit avec une flèche simple. Les ions $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs et n'apparaissent pas dans l'équation.

2.2 Définir l'équivalence d'un titrage et écrire la relation entre les quantités de matière des espèces mises en jeu.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

Ici, les nombres stœchiométriques valent 1 pour chaque réactif :

$n_0(\mathrm{RCOO^-}) = n_E(\mathrm{H_3O^+})$, quantité initiale de base titrée égale à la quantité d'acide versée à l'équivalence.

PIÈGE
Répondre « quand la couleur change » ou « quand la courbe change de pente » : c'est le repérage de l'équivalence, pas sa définition.

2.3 Choisir, parmi les quatre représentations, celle qui correspond au suivi conductimétrique du titrage, en faisant le bilan de l'évolution des ions.

Données utiles $\lambda(\mathrm{H_3O^+}) = 34{,}96$; $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63$; $\lambda(\mathrm{RCOO^-}) < 4\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$

Avant l'équivalence ($\mathrm{H_3O^+}$ limitant) : chaque ion $\mathrm{H_3O^+}$ versé est consommé et consomme un ion $\mathrm{RCOO^-}$, tandis qu'un ion $\mathrm{Cl^-}$ spectateur s'ajoute. Tout se passe comme si $\mathrm{Cl^-}$ remplaçait $\mathrm{RCOO^-}$. Comme $\lambda(\mathrm{Cl^-}) > \lambda(\mathrm{RCOO^-})$, la conductivité σ augmente, faiblement.

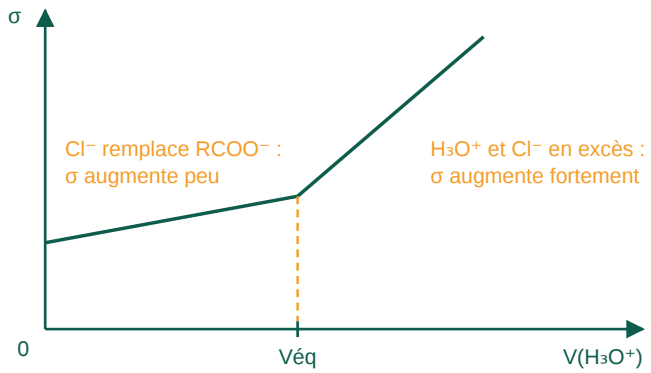
Après l'équivalence : il n'y a plus de $\mathrm{RCOO^-}$. Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ versés s'accumulent ; $\mathrm{H_3O^+}$ étant très conducteur, σ augmente fortement.

La solution contient des ions dès le départ, donc σ n'est pas nulle pour $V = 0$.

La **représentation 3** convient : deux portions croissantes, la seconde de pente plus forte.

PIÈGE
Choisir la représentation 1 par habitude du titrage d'un acide fort par la soude. Ici aucun ion très conducteur ne disparaît avant l'équivalence : σ ne peut pas diminuer.

MÉTHODE
Dresser le bilan ion par ion (consommé, ajouté, inchangé) avant puis après l'équivalence, et comparer les λ des ions qui s'échangent. Le signe de chaque pente en découle.



2.3 · Représentation 3 : deux portions croissantes, la seconde plus pentue

2.4 Avec un volume équivalent de 14,1 mL, le lait de chèvre contient-il bien trois fois plus d'acide caprique (sous toutes ses formes) que le lait de vache ?

Données utiles $V_S = 10{,}0$ mL ; $c_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 14{,}1$ mL ; $M = 172\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rapport $10^{1{,}1}$ (1.4.3) ; lait de vache : 0,09 g pour 100 mL

Base titrée. À l'équivalence (2.2) : $[\text{RCOO}^-]\,V_S = c_A\,V_E$, donc

$$[\text{RCOO}^-] = \frac{c_A\,V_E}{V_S} = \frac{1{,}00\times10^{-2}\times14{,}1}{10{,}0}$$

soit $[\text{RCOO}^-] = 1{,}41\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Toutes les formes. L'acide n'est pas négligeable (1.4.3) : $[\text{RCOOH}] = \dfrac{[\text{RCOO}^-]}{10^{1{,}1}}$.

$$C = [\text{RCOO}^-] + [\text{RCOOH}] = 1{,}41\times10^{-2}\times\left(1+\frac{1}{10^{1{,}1}}\right)$$

soit $C = 1{,}52\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Concentration en masse. $t_{\text{chèvre}} = C\times M = 1{,}52\times10^{-2}\times172 = 2{,}62\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Lait de vache : $t_{\text{vache}} = \dfrac{0{,}09}{0{,}100} = 0{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Regard critique. La valeur 0,09 g est donnée à un seul chiffre significatif et le $\text{p}K_a$ est lu sur un graphique : le rapport n'est connu qu'à l'unité près. On suppose aussi que l'extraction a récupéré toutes les formes de l'acide.

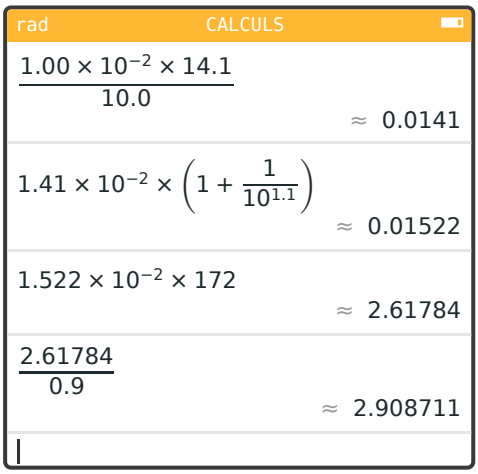
$\dfrac{t_{\text{chèvre}}}{t_{\text{vache}}} = \dfrac{2{,}62}{0{,}9} \approx 2{,}9 \approx 3$: le lait de chèvre contient bien environ trois fois plus d'acide caprique que le lait de vache.

PIÈGE
S'arrêter à $1{,}41\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le titrage ne dose que la base. Sans la part d'acide, on trouve un rapport de 2,7 au lieu de 2,9.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise, ici 0,09 g (un seul chiffre). On conserve les valeurs non arrondies dans les calculs intermédiaires.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan (base titrée, ajout de l'acide, passage en masse, comparaison), puis conclure par une phrase qui répond à la question posée et critique la précision.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Algues et alimentation

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Quel nombre de gélules Iode Sélénium Fucus un adolescent doit-il prendre par jour pour satisfaire aux besoins nutritionnels de son organisme ?

Données utiles adolescent 14-18 ans (document 1) : iode ANR $150\ \mu g$/jour, AMT $900\ \mu g$/jour ; sélénium ANR $55\ \mu g$/jour, AMT $400\ \mu g$/jour ; une gélule (document 2) : $60\ \mu g$ d'iode et $50\ \mu g$ de sélénium

Iode. Il faut au moins $150\ \mu g$ par jour et une gélule en apporte $60\ \mu g$:

$$N = \frac{150}{60} = 2{,}5$$

On ne prend pas une demi-gélule et deux gélules n'apportent que $120\ \mu g$: il en faut 3, soit $3 \times 60 = 180\ \mu g$ d'iode par jour. Cet apport reste très inférieur à l'apport maximal tolérable ($900\ \mu g$ par jour).

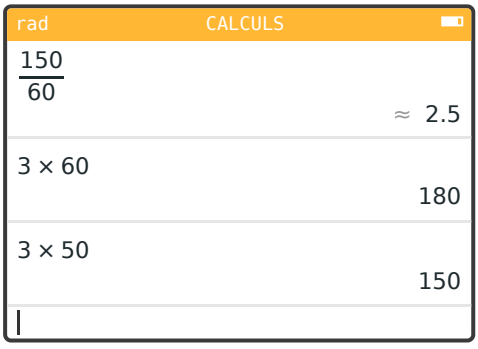
Sélénium. Trois gélules apportent $3 \times 50 = 150\ \mu g$ par jour : le besoin ($55\ \mu g$) est couvert et l'apport maximal tolérable ($400\ \mu g$) n'est pas dépassé.

L'adolescent doit prendre **3 gélules par jour** ($180\ \mu g$ d'iode et $150\ \mu g$ de sélénium).

PIÈGE
Arrondir 2,5 à 2 gélules : le besoin en iode ne serait pas couvert. Un nombre minimal s'arrondit toujours à l'entier supérieur.

MÉTHODE
Un complément se juge sur deux bornes : l'apport doit atteindre l'ANR sans dépasser l'AMT. Ici la vérification porte sur les deux éléments apportés par la gélule, l'iode et le sélénium.

À LA CALCULATRICE



2 Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions iodure. Problème : quelle masse d'algue Kombu breton séchée un adolescent doit-il consommer par jour pour satisfaire aux besoins nutritionnels de son organisme ?

Données utiles $m_0 = 50$ g d'algues sèches ; solution de volume $V_0 = 100$ mL ; prise d'essai $V_1 = 50$ mL ; $C = [Pb^{2+}] = 5{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; $M(I) = 126{,}9\ g \cdot mol^{-1}$; ANR en iode : $150\ \mu g$/jour (Q1)

Équation de la réaction support du titrage

Les ions plomb versés forment avec les ions iodure le précipité jaune d'iodure de plomb :

$$Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$$

Problème

Volume à l'équivalence. La courbe $\sigma = f(V)$ présente deux portions rectilignes. On trace les deux droites qui les modélisent : l'abscisse de leur point d'intersection est le volume équivalent, $V_E \approx 10$ mL.

Ions iodure titrés. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(Pb^{2+})_{versé} = \dfrac{n_1(I^-)}{2}$, donc

$$n_1(I^-) = 2\,C\,V_E = 2 \times 5{,}0 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant I^- ou oublier que seule la moitié de la solution a été titrée : chacun de ces oublis divise le résultat par deux. Convertir aussi les microgrammes en grammes avant de comparer.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, chaque ion I^- consommé est remplacé par un ion nitrate : σ varie peu. Après, les ions Pb^{2+} et nitrate s'accumulent : σ augmente nettement. La concentration C a deux chiffres significatifs : le résultat aussi.

Iode contenu dans les 50 g d'algues. On a titré 50 mL des 100 mL de solution, soit la moitié de l'extrait :

$$n_0(\mathrm{I^-}) = n_1(\mathrm{I^-}) \times \frac{V_0}{V_1} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

$$m(\mathrm{I^-}) = n_0(\mathrm{I^-}) \times M(\mathrm{I}) = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 126{,}9 = 0{,}254\ \mathrm{g}$$

Vérification. Cela correspond à $\frac{0{,}254}{50} \times 1000 = 5{,}1$ g, soit $5{,}1 \times 10^3$ mg d'ions iodure par kilogramme d'algue sèche : la valeur est bien dans l'intervalle annoncé pour le Kombu breton (2020 à 7454 mg/kg).

Masse d'algue nécessaire. Hypothèse : tout l'iode de l'algue est assimilé. La masse d'iode est proportionnelle à la masse d'algue ; pour $150\ \mu g = 150 \times 10^{-6}$ g d'ions iodure :

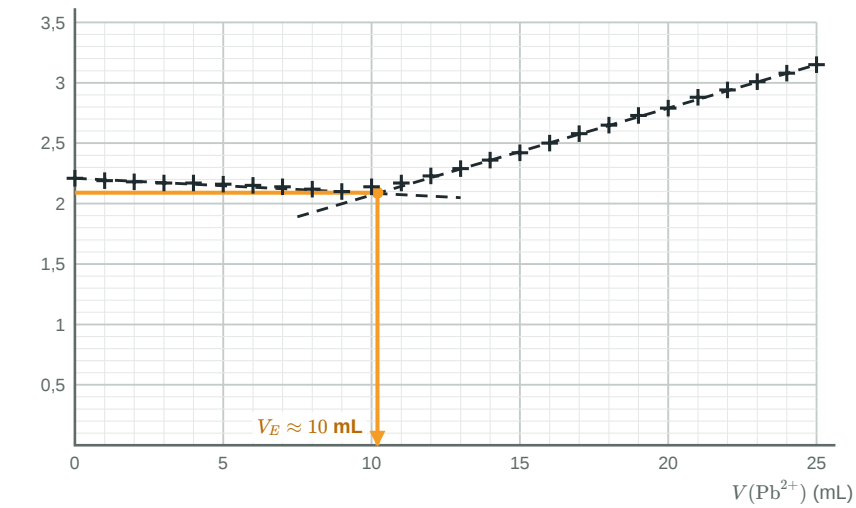
$$m_{\text{algue}} = \frac{150 \times 10^{-6} \times 50}{0{,}254} = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{g}$$

Regard critique. Cette masse est très faible : un fragment de 30 mg suffit. L'apport maximal tolérable ($900\ \mu g$) est atteint dès $\frac{900 \times 10^{-6} \times 50}{0{,}254} = 0{,}18$ g d'algue : il est facile de le dépasser en consommant du Kombu. De plus, la teneur varie avec la saison, alors qu'une gélule apporte une dose connue.

Équation : $\mathrm{Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) \longrightarrow PbI_2\,(s)}$. Problème : $m_{\text{algue}} = 3{,}0 \times 10^{-2}$ g, soit environ **30 mg d'algue Kombu breton séchée par jour**.

MÉTHODE

Problème ouvert : 1) exploiter le titrage (V_E, puis quantité titrée) ; 2) remonter à l'échantillon entier ; 3) passer à la masse ; 4) utiliser la proportionnalité avec le besoin ; 5) critiquer le résultat avec les données du sujet.



2 · Courbe de titrage du document 3 : les deux droites tracées se coupent en $V_E \approx 10$ mL

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2 \times 5.0 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} \approx 0.001$

$2 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 126.9 \approx 0.2538$

$\frac{0.2538}{50} \times 1000 \approx 5.076$

$\frac{150 \times 10^{-6} \times 50}{0.2538} \approx 0.02955083$

$\frac{900 \times 10^{-6} \times 50}{0.2538} \approx 0.177305$