Corrigé complet — Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme)

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

Ex 1	**Autour du papillon** Ondes ultrasonores · Effet Doppler · Écholocation et retard · Deuxième loi de Newton et chute libre · Analyse dimensionnelle · Interférences lumineuses	11 pts	1 h 50	16 questions	p. 2
Ex 2	**Autour du salicylate de méthyle** Groupes caractéristiques · Catégories de réactions · Quantité de matière · Réactif limitant · Rendement d'une synthèse · Diagramme de prédominance	4 pts	40 min	7 questions	p. 7
Ex 3	**Analyse de la salinité de l'eau d'un delta** Titrage conductimétrique · Équivalence d'un titrage · Loi de Kohlrausch · Dilution · Concentration en masse	5 pts	50 min	5 questions	p. 10
Ex 4	**Spécialité : Les pluies acides** Oxydoréduction · Demi-équations électroniques · Titrage colorimétrique · Équivalence · Concentration en masse · Résolution de problème	5 pts	50 min	3 questions	p. 13

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.

Autour du papillon

Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1.1 À quel domaine de fréquence appartient l'onde émise par la chauve-souris ?

Données utiles $f_e = 50{,}0$ kHz

L'oreille humaine perçoit les sons de fréquence comprise entre 20 Hz et 20 kHz. Ici $f_e = 50{,}0\ \text{kHz} > 20\ \text{kHz}$.

L'onde émise appartient au domaine des **ultrasons**.

1.1.2 Est-ce une onde mécanique ou électromagnétique ? Justifier.

Une onde ultrasonore est une onde sonore : elle se propage par compression et dilatation de proche en proche d'un milieu matériel (ici l'air) et ne peut pas se propager dans le vide.

C'est une onde **mécanique**.

PIÈGE
La justification attendue est le besoin d'un milieu matériel. Dire seulement « c'est un son » ne suffit pas ; une onde électromagnétique, elle, se propage aussi dans le vide.

1.1.3 Cette onde est-elle transversale ou longitudinale ? Justifier.

Les tranches d'air se déplacent, autour de leur position d'équilibre, dans la direction selon laquelle l'onde se propage : la perturbation est parallèle à la direction de propagation.

L'onde est **longitudinale**.

COMPRENDRE
La distinction transversale / longitudinale était attendue dans l'ancien programme ; elle n'est plus exigible dans le programme actuel de spécialité. Exemple d'onde transversale : une ride à la surface de l'eau.

1.2.1 Montrer que la valeur de la vitesse v_{CS} de la chauve-souris est proche de $19\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$.

Données utiles $f_e = 50{,}0$ kHz ; $f_r = 50{,}8$ kHz ; $v_{\text{onde}} = 340\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $f_r = f_e \times \dfrac{v_{\text{onde}}}{v_{\text{onde}} - v_{\text{émetteur}}}$

L'émetteur est la chauve-souris : $v_{\text{émetteur}} = v_{CS}$. On isole v_{CS} :

$f_r\,(v_{\text{onde}} - v_{CS}) = f_e\,v_{\text{onde}}$, donc $f_r\,v_{CS} = v_{\text{onde}}\,(f_r - f_e)$, soit

$$v_{CS} = v_{\text{onde}} \times \frac{f_r - f_e}{f_r}$$

$$v_{CS} = 340 \times \frac{50{,}8 - 50{,}0}{50{,}8} = 5{,}35\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

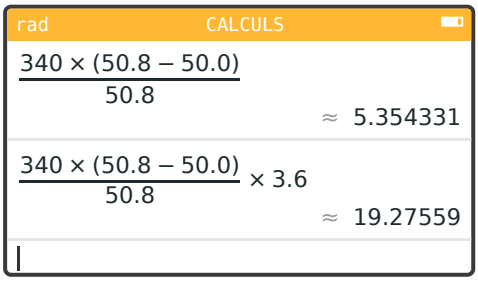
Conversion : $5{,}35 \times 3{,}6 = 19{,}3\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$.

$v_{CS} = 5{,}35\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 19{,}3\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, valeur bien proche de $19\ \text{km} \cdot \text{h}^{-1}$.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la différence $f_r - f_e = 0{,}8$ kHz n'en a qu'un seul, le résultat est donc peu précis. C'est pourquoi l'énoncé dit « proche de ». On garde $5{,}35\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la suite.

MÉTHODE
Les fréquences interviennent par un rapport : on peut les laisser en kHz. Pour passer des $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ aux $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, on multiplie par 3,6.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Comparer v_{onde} et v_{CS}. Expliquer en quoi ce résultat est important pour le déplacement ou la chasse de la chauve-souris.

Données utiles $v_{\text{onde}} = 340\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{CS} = 5{,}35\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (1.2.1)

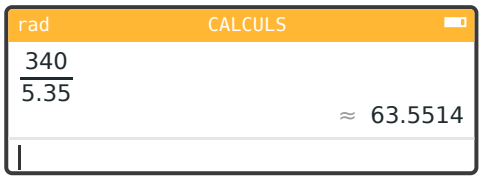
$\dfrac{v_{\text{onde}}}{v_{CS}} = \dfrac{340}{5{,}35} \approx 64$: l'onde se propage environ 64 fois plus vite que la chauve-souris ne vole.

L'écho revient donc à la chauve-souris alors qu'elle ne s'est presque pas déplacée : elle connaît la position d'un obstacle ou d'une proie bien avant de l'atteindre et a le temps de réagir. Si les deux vitesses étaient voisines, elle arriverait sur l'obstacle presque en même temps que l'information.

$v_{\text{onde}} \approx 64\, v_{CS}$: la chauve-souris est informée bien avant d'arriver sur l'obstacle ou la proie.

PIÈGE
« Comparer » demande un rapport chiffré, pas seulement « v_{onde} est plus grande ».

À LA CALCULATRICE



1.3 Le signal émis revient à la chauve-souris après une durée τ. Estimer la distance qui sépare la chauve-souris du papillon.

Données utiles $\tau = 16{,}7\ \text{ms}$; $v_{\text{onde}} = 340\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

On note D la distance cherchée. Pendant la durée τ, l'onde fait un aller-retour : elle parcourt $2D$. On néglige le déplacement de la chauve-souris pendant cette durée ($v_{CS} \ll v_{\text{onde}}$).

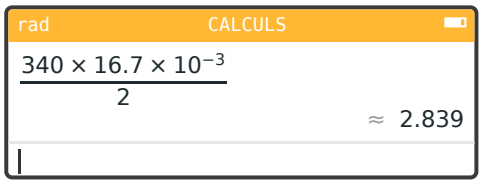
$$v_{\text{onde}} = \frac{2D}{\tau} \quad \text{donc} \quad D = \frac{v_{\text{onde}} \times \tau}{2}$$

$$D = \frac{340 \times 16{,}7 \times 10^{-3}}{2} = 2{,}84\ \text{m}$$

$D = 2{,}84\ \text{m}$

PIÈGE
Oublier l'aller-retour (on trouverait 5,68 m) ou laisser τ en millisecondes.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Établir l'expression du vecteur accélération $\vec{a}_G$ du papillon en appliquant la deuxième loi de Newton au système {papillon} dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

Système : {papillon}, de masse m constante. Référentiel terrestre supposé galiléen.

Bilan des forces : les frottements et la poussée d'Archimède sont négligés, il ne reste que le poids $\vec{P} = m\,\vec{g}$ (chute libre).

Deuxième loi de Newton : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m\,\vec{a}_G$, donc $m\,\vec{g} = m\,\vec{a}_G$.

$\vec{a}_G = \vec{g}$, soit dans le repère $(O, \vec{i}, \vec{k})$: $a_x = 0$ et $a_z = -g$.

PIÈGE
L'axe (Oz) est orienté vers le haut alors que $\vec{g}$ est vers le bas : $a_z = -g$, et non $+g$.

2.1.2 Établir l'équation horaire $z(t)$ du mouvement du point G.

Données utiles à $t = 0$: papillon immobile à l'altitude $z = h$

$a_z = \dfrac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t} = -g$. Par intégration : $v_z(t) = -g\,t + C_1$. Le papillon est immobile à $t = 0$: $v_z(0) = 0$, donc $C_1 = 0$ et $v_z(t) = -g\,t$.

$v_z = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = -g\,t$. Par intégration : $z(t) = -\dfrac{1}{2}\,g\,t^2 + C_2$. Or $z(0) = h$, donc $C_2 = h$.

$$z(t) = -\frac{1}{2}\,g\,t^2 + h$$

MÉTHODE
Deux intégrations successives, et à chaque fois une constante fixée par une condition initiale écrite explicitement : vitesse nulle, puis altitude h .

2.1.3 En déduire que la durée de chute correspondant à l'arrivée du papillon au niveau du sol s'écrit $\Delta t_{\text{chute}} = \sqrt{\dfrac{2h}{g}}$.

Le papillon arrive au sol à la date t_{chute} telle que $z(t_{\text{chute}}) = 0$:

$-\dfrac{1}{2} g\, t_{\text{chute}}^2 + h = 0$, donc $t_{\text{chute}}^2 = \dfrac{2h}{g}$, et, comme $t_{\text{chute}} > 0$, $t_{\text{chute}} = \sqrt{\dfrac{2h}{g}}$.

La chute commence à $t = 0$: la durée de chute est $\Delta t_{\text{chute}} = t_{\text{chute}} - 0$.

$$\Delta t_{\text{chute}} = \sqrt{\frac{2h}{g}}$$

2.1.4 Vérifier que l'expression $\sqrt{\dfrac{2h}{g}}$ est bien homogène à un temps.

h est une longueur, en m ; g est une accélération, en $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; le facteur 2 est sans unité.

Unité de $\dfrac{2h}{g}$: $\dfrac{\text{m}}{\text{m} \cdot \text{s}^{-2}} = \text{s}^2$. La racine carrée s'exprime donc en $\sqrt{\text{s}^2} = \text{s}$.

$\sqrt{\dfrac{2h}{g}}$ s'exprime en secondes : l'expression est homogène à un temps.

MÉTHODE

Pour vérifier une homogénéité, on remplace chaque grandeur par son unité du Système international, on simplifie, puis on compare à l'unité attendue.

2.1.5 Calculer la durée nécessaire au papillon pour arriver au niveau du sol (point A) et ainsi être protégé.

Données utiles $h = 1{,}2$ m ; $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

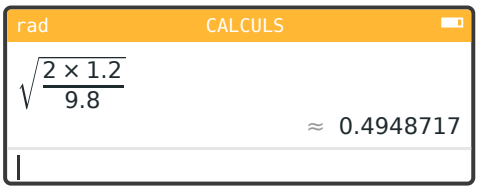
$$\Delta t_{\text{chute}} = \sqrt{\frac{2h}{g}} = \sqrt{\frac{2 \times 1{,}2}{9{,}8}} = 0{,}49 \text{ s}$$

$\Delta t_{\text{chute}} = 0{,}49$ s

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme h et g. La masse du papillon n'intervient pas : en chute libre, la durée de chute ne dépend pas de la masse.

À LA CALCULATRICE



2.2 La vitesse de la chauve-souris est supposée constante et égale à v_{CS}. Conclure quant à l'efficacité de la tactique du papillon pour se protéger.

Données utiles $d = 2{,}8$ m ; $h = 1{,}2$ m ; $v_{CS} = 5{,}35\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (1.2.1) ; $\Delta t_{\text{chute}} = 0{,}49$ s (2.1.5)

Pour capturer le papillon avant qu'il soit au sol, la chauve-souris, partie de B, doit arriver au point A avant lui. Elle parcourt le segment [BA] en ligne droite, à vitesse constante.

Le triangle ABC est rectangle en C, avec $CA = h$ et $CB = d$. D'après le théorème de Pythagore : $BA = \sqrt{h^2 + d^2}$.

Durée du trajet de la chauve-souris :

$$\Delta t_{CS} = \frac{BA}{v_{CS}} = \frac{\sqrt{h^2 + d^2}}{v_{CS}} = \frac{\sqrt{1{,}2^2 + 2{,}8^2}}{5{,}35} = 0{,}57\ \text{s}$$

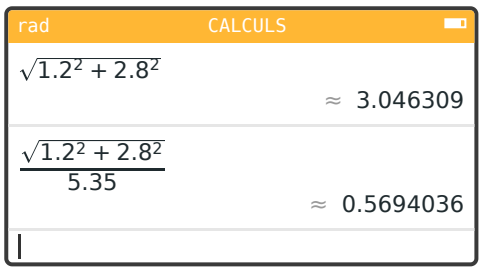
$\Delta t_{\text{chute}} = 0{,}49\ \text{s} < \Delta t_{CS} = 0{,}57\ \text{s}$: le papillon atteint le sol avant l'arrivée de la chauve-souris.

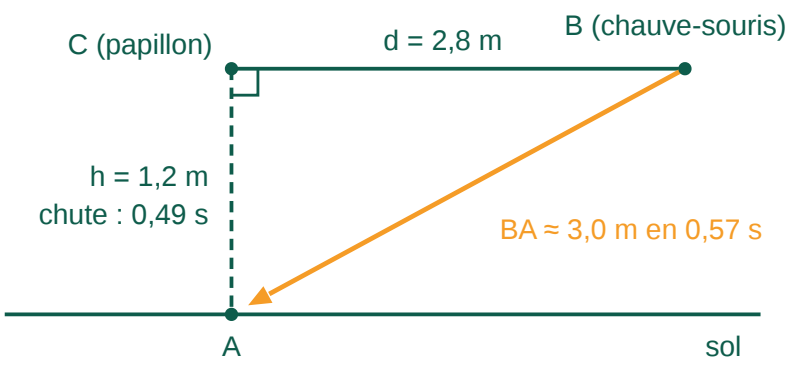
La tactique est efficace : le papillon est au sol environ 0,08 s avant que la chauve-souris n'arrive en A.

PIÈGE
La chauve-souris ne parcourt pas $d = 2{,}8$ m mais l'hypoténuse $BA \approx 3{,}0$ m. Et il faut comparer deux durées, pas une durée et une distance.

COMPRENDRE
L'écart est faible (moins d'un dixième de seconde) et v_{CS} n'est connue qu'approximativement : le papillon s'en sort de justesse, ce qui est cohérent avec les 7 % de papillons tout de même capturés.

À LA CALCULATRICE





2.2 · Trajets du papillon (de C vers A) et de la chauve-souris (de B vers A)

3.1 Pour une onde lumineuse monochromatique de période T, justifier qu'il y a interférences constructives pour $\tau = k \times T$ et destructives pour $\tau = \left(k + \frac{1}{2}\right) \times T$, où k est un entier.

Les deux ondes ont la même période T ; l'une est en retard de τ sur l'autre.

- Si $\tau = kT$, le retard est un nombre entier de périodes : les deux ondes arrivent **en phase** sur la rétine (leurs maxima coïncident). Leurs amplitudes s'ajoutent : interférences constructives.
- Si $\tau = \left(k + \frac{1}{2}\right) T$, le retard contient une demi-période de plus : les deux ondes arrivent **en opposition de phase** (les maxima de l'une coïncident avec les minima de l'autre). Elles se compensent : interférences destructives.

$\tau = kT$: ondes en phase, interférences constructives ; $\tau = \left(k + \frac{1}{2}\right) T$: ondes en opposition de phase, interférences destructives.

COMPRENDRE
C'est la même condition que celle écrite avec la différence de marche δ : comme $\delta = c\tau$ et $\lambda = cT$, $\tau = kT$ équivaut à $\delta = k\lambda$.

3.2.1 En incidence perpendiculaire, $\tau = \dfrac{2\,n\,e}{c} + \dfrac{T}{2}$. Quelles ondes monochromatiques peuvent conduire à des interférences constructives ?

Il y a interférences constructives si $\tau = k\,T$ (3.1), c'est-à-dire :

$\dfrac{2\,n\,e}{c} + \dfrac{T}{2} = k\,T$, donc $\dfrac{2\,n\,e}{c} = \left(k - \dfrac{1}{2}\right) T$, soit $T = \dfrac{2\,n\,e}{\left(k - \frac{1}{2}\right) c}$.

Or la longueur d'onde dans l'air est $\lambda = c\,T$. Les ondes concernées sont donc celles de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{2\,n\,e}{k - \dfrac{1}{2}}, \text{ avec } k \text{ entier supérieur ou égal à 1.}$$

PIÈGE
$k = 0$ (ou k négatif) donnerait une longueur d'onde négative : ces valeurs sont à écarter explicitement.

MÉTHODE
Une « onde monochromatique » se désigne par sa longueur d'onde : on égale les deux expressions de τ, on isole T, puis on passe à λ avec $\lambda = c\,T$.

3.2.2 En déduire la couleur qui sera principalement perçue par l'observateur.

Données utiles $e = 100$ nm ; $n = 1{,}5$; $\lambda = \dfrac{2\,n\,e}{k - \frac{1}{2}}$ (3.2.1) ; visible : de 380 nm à 780 nm ; orange : 590-625 nm

Avec $2\,n\,e = 2 \times 1{,}5 \times 100 = 3{,}0 \times 10^2$ nm :

- pour $k = 1$: $\lambda_1 = \dfrac{3{,}0 \times 10^2}{1 - 0{,}5} = 6{,}0 \times 10^2$ nm, dans le visible, domaine de l'orange (590-625 nm) ;
- pour $k = 2$: $\lambda_2 = \dfrac{3{,}0 \times 10^2}{2 - 0{,}5} = 2{,}0 \times 10^2$ nm, inférieure à 380 nm : ultraviolet, invisible ;
- pour $k > 2$: λ est encore plus petite, donc hors du visible.

Une seule radiation visible est renforcée par interférences constructives : $\lambda_1 = 6{,}0 \times 10^2$ nm.

L'observateur perçoit principalement la couleur **orange** ($\lambda = 6{,}0 \times 10^2$ nm).

PIÈGE
S'arrêter à $k = 1$ sans tester $k = 2$: il faut montrer qu'aucune autre longueur d'onde renforcée n'est dans le visible.

À LA CALCULATRICE

rad — CALCULS

$\dfrac{2 \times 1.5 \times 100}{1 - 0.5}$ ≈ 600

$\dfrac{2 \times 1.5 \times 100}{2 - 0.5}$ ≈ 200

3.3 Hors incidence perpendiculaire, $\tau = \dfrac{2\,n\,e\,\cos(\theta)}{c} + \dfrac{T}{2}$. Expliquer pourquoi la couleur de l'aile perçue par l'observateur sera différente s'il la regarde sous un autre angle.

Le retard τ dépend de l'angle θ par le terme en $\cos(\theta)$. Le même raisonnement qu'en 3.2.1 donne, pour les interférences constructives :

$$\lambda = \frac{2\,n\,e\,\cos(\theta)}{k - \dfrac{1}{2}}$$

Si l'observateur change d'angle de vue, θ change, donc $\cos(\theta)$ aussi : la longueur d'onde renforcée par interférences constructives n'est plus la même.

La longueur d'onde renforcée dépend de θ : la couleur perçue change avec l'angle d'observation (iridescence).

COMPRENDRE
Pour $k = 1$, $\lambda = 600 \times \cos(\theta)$ en nm : quand θ augmente, λ diminue et la teinte glisse de l'orange vers le jaune, puis le vert. Pour $\theta = 30^\circ$, on obtient environ 520 nm.

À LA CALCULATRICE

deg — CALCULS

$600 \times \cos(30°)$ ≈ 519.6152

Autour du salicylate de méthyle

Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Écrire la formule développée du méthanol, entourer le groupe caractéristique et nommer la fonction associée.

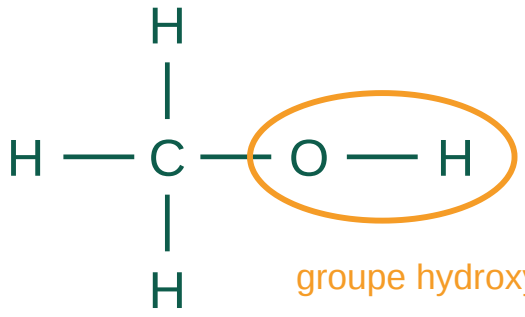
Données utiles méthanol : CH_4O

Le carbone forme quatre liaisons : trois avec des atomes d'hydrogène, une avec l'oxygène, lui-même lié au dernier hydrogène (voir la figure).

Le groupe caractéristique est le groupe hydroxyle $-OH$.

Groupe hydroxyle $-OH$: fonction **alcool**.

PIÈGE
Une formule développée montre toutes les liaisons, y compris $O-H$: écrire CH_3-OH (formule semi-développée) ne répond pas à la question.



1.1 · Formule développée du méthanol ; le groupe hydroxyle est entouré

1.2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et le méthanol et identifier le produit A.

Données utiles acide salicylique $C_7H_6O_3$; méthanol CH_4O ; salicylate de méthyle $C_8H_8O_3$

$$C_7H_6O_3 + CH_4O \longrightarrow C_8H_8O_3 + A$$

Conservation des éléments : les réactifs apportent 8 C, 10 H et 4 O ; le salicylate de méthyle en contient 8 C, 8 H et 3 O. Il reste 2 H et 1 O pour A.

A est l'eau : $C_7H_6O_3 + CH_4O \longrightarrow C_8H_8O_3 + H_2O$

COMPRENDRE
Un acide carboxylique et un alcool donnent un ester et de l'eau : c'est une estérification. Le groupe $-COOH$ devient $-COO-CH_3$.

1.2.2 À quelle catégorie appartient cette réaction ?

Dans le groupe carboxyle de l'acide salicylique, le groupe $-OH$ est remplacé par le groupe $-O-CH_3$: un groupe d'atomes en remplace un autre, sans création ni disparition de liaison multiple.

C'est une réaction de **substitution**.

MÉTHODE
Addition : des réactifs s'unissent en un seul produit, une liaison multiple disparaît. Élimination : une liaison multiple apparaît, une petite molécule part. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre.

1.3.1 Déterminer les quantités de matière n_1 d'acide salicylique et n_2 de méthanol introduites.

Données utiles $m_1 = 10{,}0$ g ; $M_1 = 138$ g · mol^{-1} ; $V_2 = 10{,}0$ mL ; $\rho_2 = 0{,}792$ g · mL^{-1} ; $M_2 = 32$ g · mol^{-1}

Acide salicylique (solide) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{10{,}0}{138} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol

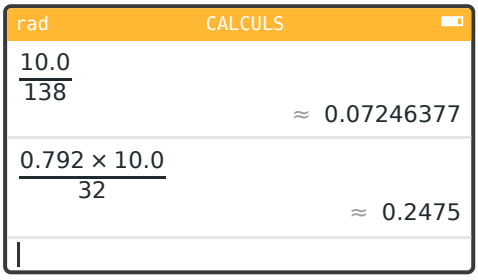
Méthanol (liquide) : sa masse est $m_2 = \rho_2 V_2$, donc $n_2 = \dfrac{\rho_2 V_2}{M_2} = \dfrac{0{,}792 \times 10{,}0}{32} = 0{,}25$ mol

$n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0{,}25$ mol

PIÈGE
Pour un liquide, on passe par la masse volumique. Vérifier les unités : ρ_2 en g · mL^{-1} et V_2 en mL donnent bien des grammes.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : trois pour n_1 (données à trois chiffres), deux seulement pour n_2 car $M_2 = 32$ g · mol^{-1} n'en a que deux.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 En déduire le réactif limitant de la synthèse.

Données utiles $n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0{,}25$ mol (1.3.1)

D'après l'équation, une mole d'acide salicylique réagit avec une mole de méthanol (nombres stœchiométriques égaux à 1). On compare donc directement :

$$\frac{n_1}{1} = 7{,}25 \times 10^{-2} \text{ mol} \; < \; \frac{n_2}{1} = 0{,}25 \text{ mol}$$

L'**acide salicylique** est le réactif limitant ; le méthanol est en excès.

MÉTHODE
On compare toujours les quantités de matière divisées par les nombres stœchiométriques, jamais les masses ni les volumes : le plus petit quotient désigne le réactif limitant.

1.3.3 La masse de salicylate de méthyle obtenue après purification est de 6,9 g. Déterminer le rendement de la synthèse.

Données utiles $m_3 = 6{,}9$ g ; $M_3 = 152$ g · mol^{-1} ; $n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol, réactif limitant (1.3.1 et 1.3.2)

Quantité obtenue : $n_3 = \dfrac{m_3}{M_3} = \dfrac{6{,}9}{152} = 4{,}5 \times 10^{-2}$ mol

Quantité maximale : si la transformation était totale, tout l'acide salicylique serait consommé et, d'après l'équation, $n_{3,\max} = n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol.

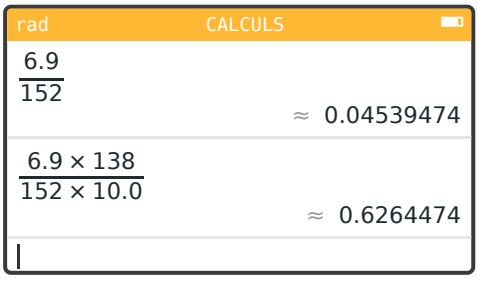
Rendement : $\eta = \dfrac{n_3}{n_{3,\max}} = \dfrac{m_3 M_1}{M_3 m_1} = \dfrac{6{,}9 \times 138}{152 \times 10{,}0} = 0{,}63$

$\eta = 0{,}63$, soit un rendement de 63 %.

PIÈGE
Diviser 6,9 g par les 10,0 g d'acide introduits donne 69 % : c'est faux, car on compare alors les masses de deux espèces différentes. On compare des quantités de matière du produit.

COMPRENDRE
Le résultat a deux chiffres significatifs, comme $m_3 = 6{,}9$ g. Le rendement est inférieur à 100 % : l'estérification est limitée, et la purification fait perdre un peu de produit.

À LA CALCULATRICE



2 Entre le salicylate de méthyle et l'acide salicylique, lequel est préféré pour un usage dans les pommades contre les douleurs musculaires ? Justifier.

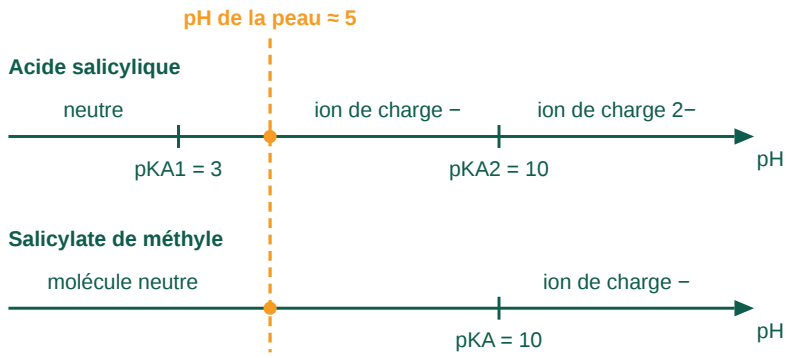
Données utiles pH de la peau ≈ 5 ; acide salicylique : $\mathrm{p}K_{A1} = 3$ et $\mathrm{p}K_{A2} = 10$; salicylate de méthyle : $\mathrm{p}K_A = 10$; un principe actif chargé ne traverse pas la peau

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$.

- Acide salicylique : $\mathrm{p}K_{A1} < \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{A2}$ ($3 < 5 < 10$). L'espèce qui prédomine sur la peau est l'ion portant le groupe $-\mathrm{COO}^-$: elle est chargée.
- Salicylate de méthyle : $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ ($5 < 10$). C'est la forme acide, la molécule neutre, qui prédomine.

Seule une espèce non chargée pénètre la surface de la peau.

On préfère le **salicylate de méthyle**, qui reste sous forme non chargée au pH de la peau.



2 · Diagrammes de prédominance des deux espèces ; en orange, le pH de la peau

PIÈGE
Répondre sans justification, ou oublier que l'acide salicylique a deux $\mathrm{p}K_A$: à pH 5, c'est la forme intermédiaire, chargée une fois, qui prédomine.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH par espèce, y placer les $\mathrm{p}K_A$, puis repérer le pH du milieu : le domaine où il tombe donne la forme prédominante et sa charge.

Analyse de la salinité de l'eau d'un delta

Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

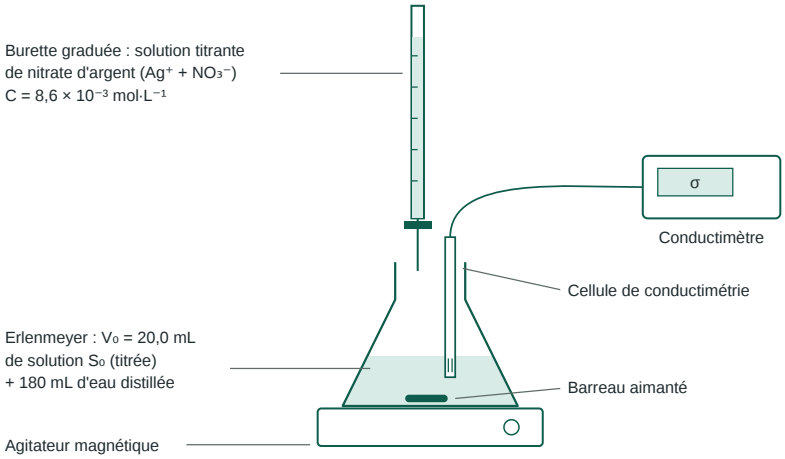
1 Faire un schéma légendé du dispositif expérimental permettant de réaliser le titrage.

Le schéma comporte : la burette graduée contenant la solution titrante de nitrate d'argent, l'erlenmeyer contenant la solution titrée ($V_0 = 20{,}0$ mL de S_0 et 180 mL d'eau distillée), l'agitateur magnétique avec son barreau aimanté, la cellule de conductimétrie plongée dans la solution et reliée au conductimètre.

Schéma légendé ci-contre : burette (solution titrante), erlenmeyer (solution titrée), agitation, cellule reliée au conductimètre.

PIÈGE
Oublier la cellule et le conductimètre, ou ne pas dire quelle solution se trouve dans la burette et laquelle dans l'erlenmeyer : une légende incomplète fait perdre les points.

COMPRENDRE
En pratique, un bécher est plus commode qu'un erlenmeyer : son ouverture large laisse passer à la fois la cellule et la pointe de la burette.



1 · Montage du titrage suivi par conductimétrie

2 Expliquer le fait que la conductivité de la solution S_0 avant le titrage n'est pas nulle.

La solution S_0 est de l'eau de mer diluée : elle contient déjà des ions dissous, surtout Na^+ et Cl^-. Ces ions sont des porteurs de charge mobiles, donc la solution conduit le courant électrique.

Avant tout ajout, S_0 contient des ions : sa conductivité n'est pas nulle.

COMPRENDRE
Diluer diminue les concentrations, donc la conductivité, sans jamais l'annuler : les ions restent présents.

3 Indiquer qualitativement comment évoluent les quantités de matière des ions Ag^+, NO_3^-, Cl^- et Na^+ dans l'erlenmeyer avant et après l'équivalence, puis expliquer l'allure de la courbe (variation de volume négligée).

Données utiles $\lambda(Ag^+) = 6{,}1 \times 10^{-3}$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}6 \times 10^{-3}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}1 \times 10^{-3}$; $\lambda(Na^+) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ S · m² · mol^{-1}

Avant l'équivalence, Ag^+ est le réactif limitant : chaque ion versé est aussitôt consommé par $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$.

- $n(Ag^+)$ reste nulle ;
- $n(Cl^-)$ diminue ;
- $n(NO_3^-)$ augmente (ion spectateur apporté par la burette) ;
- $n(Na^+)$ reste constante (ion spectateur déjà présent).

Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions chlorure : la réaction s'arrête.

- $n(Cl^-)$ est nulle ;
- $n(Ag^+)$ et $n(NO_3^-)$ augmentent ;
- $n(Na^+)$ reste constante.

Le volume étant considéré comme constant, chaque concentration varie comme la quantité de matière correspondante. D'après la loi de Kohlrausch, $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$.

Avant l'équivalence, chaque ion Cl^- disparu est remplacé par un ion NO_3^-. Comme $\lambda(NO_3^-) < \lambda(Cl^-)$, la conductivité diminue, lentement car les deux valeurs sont proches.

Après l'équivalence, les ions Ag^+ et NO_3^- s'accumulent sans être consommés : la conductivité augmente nettement.

La courbe est formée de deux portions de droite : σ décroît faiblement avant l'équivalence, puis croît fortement après ; la rupture de pente repère l'équivalence.

PIÈGE
Oublier les ions spectateurs. Avant l'équivalence, c'est l'arrivée de NO_3^- qui compense presque la disparition de Cl^- : sans lui, on ne peut pas justifier la faible pente.

COMPRENDRE
Les 180 mL d'eau distillée servent à cela : le volume passe de 200 mL à 220 mL environ, la dilution reste faible et les portions de courbe sont presque rectilignes.

MÉTHODE
Pour chaque ion, se demander s'il est apporté, consommé ou spectateur ; puis comparer les λ des ions qui apparaissent à ceux des ions qui disparaissent pour obtenir le signe de la pente.

4 Citer deux caractéristiques nécessaires pour la réaction support de titrage.

La réaction support d'un titrage doit être **totale** et **rapide**.

COMPRENDRE
Elle doit aussi être unique : le réactif titrant ne réagit qu'avec l'espèce titrée. C'est le sens de l'hypothèse du sujet sur les autres ions de l'eau de mer.

5 Peut-on continuer l'élevage des tilapias dans les eaux de ce delta ?

Données utiles salinité maximale supportée : $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $S = 1{,}80 \times C_m$; $M = 35{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C = 8{,}6\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_0 = 20{,}0$ mL ; eau diluée 10 fois ; figure 1

Démarche : déterminer le volume à l'équivalence, en déduire la concentration en ions chlorure de S_0 puis de l'eau du delta, calculer la salinité et la comparer à $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Volume à l'équivalence. On trace les deux droites qui passent au plus près des points de chaque portion ; l'abscisse de leur intersection donne $V_E = 10{,}4$ mL.

Concentration de S_0. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $C_0\,V_0 = C\,V_E$.

$$C_0 = \frac{C\,V_E}{V_0} = \frac{8{,}6\times10^{-3}\times10{,}4}{20{,}0} = 4{,}5\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Eau du delta. Elle a été diluée 10 fois : $C_{\text{eau}} = 10\,C_0$. Concentration en masse des ions chlorure :

$$C_m = 10\,C_0\,M = 10\times4{,}47\times10^{-3}\times35{,}5 = 1{,}6\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

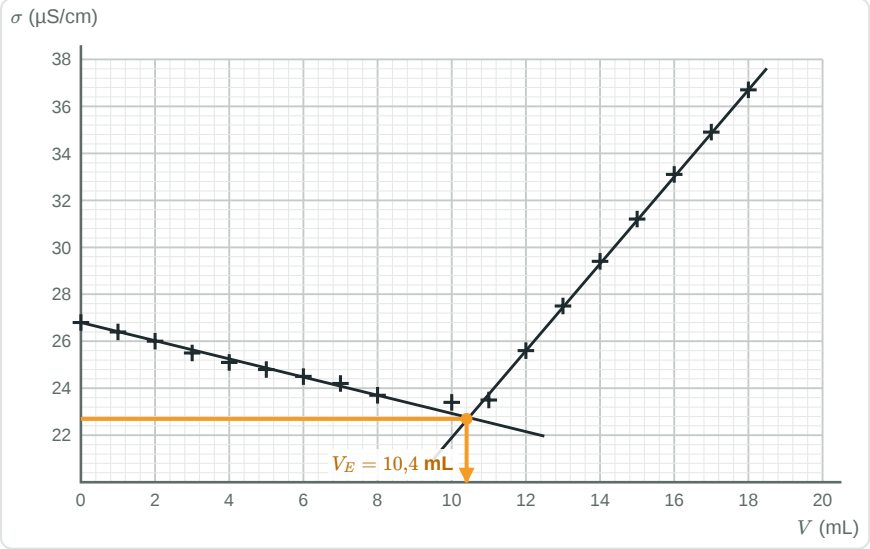
Salinité. $S = 1{,}80\times C_m = 1{,}80\times1{,}59 = 2{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

$S = 2{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1} < 5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: l'élevage des tilapias peut continuer dans ce delta.

PIÈGE
Oublier le facteur 10 de la dilution, ou utiliser 200 mL comme volume titré : l'eau distillée ajoutée ne change pas la quantité d'ions chlorure, le volume à retenir est $V_0 = 20{,}0$ mL.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C, la donnée la moins précise. On garde un chiffre de plus dans les calculs intermédiaires pour ne pas cumuler les arrondis.

COMPRENDRE
Près de l'équivalence, les points s'écartent des droites : on ne s'en sert pas pour les tracer. La « concentration massique » du sujet s'appelle aujourd'hui concentration en masse.



5 · Figure 1 du sujet : les deux droites et la lecture de V_E

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{8.6\times10^{-3}\times10.4}{20.0} \approx 0.004472$

$10\times4.472\times10^{-3}\times35.5 \approx 1.58756$

$1.80\times1.58756 \approx 2.857608$

Spécialité : Les pluies acides

Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 À partir des couples $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ et $SO_4^{2-}(aq)/SO_2(aq)$, retrouver l'équation de la réaction entre le dioxyde de soufre et les ions permanganate.

Réduction de l'oxydant MnO_4^- (à multiplier par 2) :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Oxydation du réducteur SO_2 (à multiplier par 5) :

$$SO_2 + 2\,H_2O = SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$$

Ainsi 10 électrons sont échangés. En additionnant, on a du côté des réactifs :

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,SO_2 + 10\,H_2O$$

et du côté des produits :

$$2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,SO_4^{2-} + 20\,H^+$$

On simplifie $8\,H_2O$ et $16\,H^+$; les espèces sont en solution aqueuse, l'eau est liquide :

$$2\,MnO_4^- + 5\,SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,SO_4^{2-} + 4\,H^+$$

PIÈGE
Oublier de simplifier l'eau et les ions H^+ présents des deux côtés. Vérifier à la fin les charges : $2 \times (-1) = -2$ à gauche, $4 - 10 + 4 = -2$ à droite.

MÉTHODE
Pour une demi-équation : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. Les électrons ne doivent plus apparaître dans le bilan.

1.2 Expliquer l'évolution de la couleur de la solution dans l'erlenmeyer au fur et à mesure de l'ajout de la solution de permanganate de potassium.

Données utiles seule la solution de permanganate de potassium est colorée (violet) ; les solutions de SO_2, Mn^{2+}, SO_4^{2-} et H^+ sont incolores.

Au départ, l'erlenmeyer contient la solution de SO_2 : elle est incolore.

Tant qu'il reste du SO_2, chaque goutte violette versée est décolorée : les ions MnO_4^- sont le réactif limitant, ils sont transformés en ions Mn^{2+} incolores. Les autres produits sont incolores aussi : le mélange reste incolore.

À l'équivalence, tout le SO_2 a été consommé. La première goutte versée ensuite apporte des ions MnO_4^- qui ne réagissent plus.

Le mélange reste incolore jusqu'à l'équivalence, puis prend une teinte violette qui persiste : ce changement de couleur repère l'équivalence.

COMPRENDRE
Aucun indicateur coloré n'est nécessaire : le réactif titrant est la seule espèce colorée. Il change de rôle à l'équivalence, limitant avant, en excès après.

2 En supposant que tout le dioxyde de soufre des effluents gazeux se dissout dans l'eau recueillie, déterminer si les gaz émis par la centrale sont conformes aux normes de qualité de l'air. Porter un regard critique sur le résultat et sur l'hypothèse.

Données utiles $V_{\text{gaz}} = 10{,}0\ \text{m}^3$ barbotés dans $V_0 = 1{,}0$ L d'eau ; prise d'essai $V_1 = 25{,}0$ mL ; $c_2 = 1{,}00 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 5{,}4$ mL ; $M(\text{S}) = 32{,}1$ et $M(\text{O}) = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; seuils : $300\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (information), $500\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (alerte)

Démarche. Le titrage donne la concentration en SO_2 de S_0, donc la masse de SO_2 contenue dans $10{,}0\ \text{m}^3$ de gaz, que l'on ramène à $1\ \text{m}^3$ pour la comparer aux seuils.

1. Concentration en quantité de matière de S_0. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}}}{2} = \frac{n(\text{SO}_2)_{\text{initial}}}{5}$$

soit $\dfrac{c_2\,V_E}{2} = \dfrac{c_1\,V_1}{5}$, d'où $c_1 = \dfrac{5\,c_2\,V_E}{2\,V_1}$.

$$c_1 = \frac{5 \times 1{,}00 \times 10^{-4} \times 5{,}4}{2 \times 25{,}0} = 5{,}4 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Masse de SO_2 dissoute. $M(\text{SO}_2) = 32{,}1 + 2 \times 16{,}0 = 64{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$m = c_1\,V_0\,M(\text{SO}_2) = 5{,}4 \times 10^{-5} \times 1{,}0 \times 64{,}1 = 3{,}5 \times 10^{-3}\ \text{g}$$

soit $m = 3{,}5 \times 10^{3}\ \mu\text{g}$.

3. Concentration en masse dans le gaz. Cette masse provient de $10{,}0\ \text{m}^3$ de gaz :

$$C = \frac{m}{V_{\text{gaz}}} = \frac{3{,}5 \times 10^{3}}{10{,}0} = 3{,}5 \times 10^{2}\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. Comparaison. $300 < 350 < 500$: le seuil d'information et de recommandation est dépassé, le seuil d'alerte ne l'est pas.

5. Regard critique. Si une partie du SO_2 ne s'est pas dissoute, la teneur réelle du gaz est encore plus élevée : l'hypothèse ne peut que sous-estimer C, la conclusion tient. En revanche, V_E est faible (deux chiffres significatifs) et repéré à la goutte près ; un dosage avec une solution titrante plus diluée serait plus précis. Enfin, la mesure est une moyenne sur soixante heures de prélèvement, alors que le seuil porte sur une heure, et les normes visent l'air ambiant, où les rejets sont dilués.

$C \approx 3{,}5 \times 10^{2}\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} > 300\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$: les gaz émis ne sont pas conformes (seuil d'information dépassé, seuil d'alerte non atteint).

PIÈGE
Écrire $c_1V_1 = c_2V_E$ sans les nombres stœchiométriques 2 et 5. Les soixante heures ne servent à aucun calcul : c'est la durée du barbotage, pas une donnée de débit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V_E = 5{,}4$ mL et $V_0 = 1{,}0$ L, les données les moins précises. Les volumes V_E et V_1 peuvent rester en mL : leur rapport est sans unité.

COMPRENDRE
Sujet de l'ancien programme : la « résolution de problème » de spécialité n'existe plus sous cette forme, mais le titrage avec repérage colorimétrique de l'équivalence reste au programme actuel de Terminale.

À LA CALCULATRICE

