Corrigé complet — Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme)

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

Ex 1	**Le kétoprofène** Chiralité et énantiomères · Groupes caractéristiques · Spectre de RMN du proton · Titrage colorimétrique · Incertitude de mesure	4 pts	40 min	10 questions	p. 2
Ex 2	**Positionnement par satellite** Interaction gravitationnelle · Deuxième loi de Newton · Mouvement circulaire uniforme · Effet Doppler · Spectre électromagnétique · Décollage d'une fusée	11 pts	1 h 50	14 questions	p. 6
Ex 3	**Autour du nitrate d'ammonium** Masse volumique et titre massique · Dilution · Acide fort et pH · Titrage conductimétrique · Réactif limitant · Rendement d'une synthèse	5 pts	50 min	11 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Dioxyde de carbone dans l'atmosphère** Titrage pH-métrique · Équivalence · Diagramme de prédominance · Réaction acide-base · Volume molaire d'un gaz · Résolution de problème	5 pts	50 min	4 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.

Le kétoprofène

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Justifier que la molécule de kétoprofène représentée est chirale.

L'atome de carbone n° 2 est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : H, $\mathrm{CH_3}$, COOH et le cycle aromatique. C'est un atome de carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

Le kétoprofène possède un seul carbone asymétrique (le n° 2) : la molécule est chirale.

PIÈGE
L'atome d'hydrogène du carbone 2 n'est pas dessiné en formule topologique : il faut le compter parmi les quatre substituants.

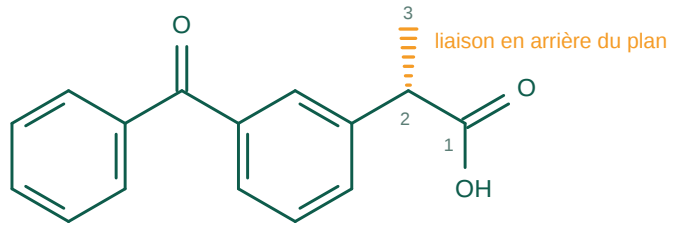
COMPRENDRE
Chiralité, énantiomères, mélange racémique et représentation de Cram figuraient au programme de Terminale S. Ces notions ne sont plus exigibles dans le programme actuel de spécialité.

1.2 Représenter l'autre énantiomère du kétoprofène.

Deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables. On garde le même squelette et on inverse la disposition autour du carbone 2 : la liaison vers $\mathrm{CH_3}$, dessinée en avant du plan (triangle plein), passe en arrière du plan (traits hachurés).

Autre énantiomère : même formule, avec la liaison $\mathrm{C_2-C_3}$ en arrière du plan (voir figure).

MÉTHODE
Pour passer d'un énantiomère à l'autre, deux moyens : dessiner l'image dans un miroir, ou échanger deux substituants du carbone asymétrique (ici, changer le triangle plein en hachuré).



1.2 · L'autre énantiomère du kétoprofène : seule la liaison vers le groupe méthyle (en orange) change.

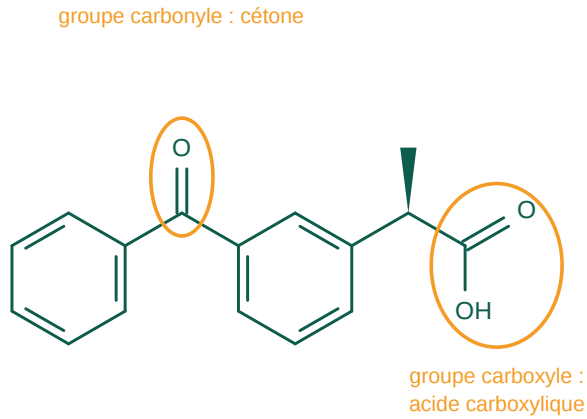
1.3 Entourer les groupes caractéristiques présents sur la molécule et nommer les familles chimiques correspondantes.

La molécule comporte deux groupes caractéristiques :

- le groupe carbonyle $\mathrm{C=O}$, porté par le carbone 7 lié à deux atomes de carbone : famille des **cétones** ;
- le groupe carboxyle $\mathrm{-COOH}$, sur le carbone 1 : famille des **acides carboxyliques**.

Groupe carbonyle (cétone) et groupe carboxyle (acide carboxylique).

PIÈGE
Ne pas découper $\mathrm{-COOH}$ en « cétone + alcool » : $\mathrm{C=O}$ et OH portés par le même carbone forment un seul groupe, le groupe carboxyle. Les cycles aromatiques ne sont pas des groupes caractéristiques.



1.3 · Les deux groupes caractéristiques du kétoprofène, entourés en orange.

1.4 Dans un spectre de RMN, quelle est la multiplicité attendue pour les groupes de protons équivalents portés par les atomes de carbone 2 et 3 ?

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

- Proton du carbone 2 : ses voisins sont les 3 protons du carbone 3 (les carbones 1 et 4 ne portent pas d'hydrogène). $n=3$: quadruplet.
- Protons du carbone 3 : leur seul voisin est le proton du carbone 2. $n=1$: doublet.

Proton du carbone 2 : quadruplet ; protons du carbone 3 : doublet.

PIÈGE
Les voisins sont les protons portés par les carbones adjacents, pas ceux du groupe lui-même : les trois H du CH_3 ne se couplent pas entre eux.

COMPRENDRE
La RMN du proton était au programme de Terminale S. Elle ne figure plus dans le programme actuel de spécialité, qui conserve les spectroscopies infrarouge et UV-visible.

1.5 Les deux énantiomères sont présents dans les mêmes proportions dans le médicament. Comment appelle-t-on ce type de mélange ?

Un mélange équimolaire de deux énantiomères est un **mélange racémique**.

2.1 Expliquer l'intérêt de rincer le papier filtre avec de l'éthanol.

Données utiles kétoprofène soluble dans l'éthanol, très peu soluble dans l'eau ; excipients non solubles dans l'éthanol

Après la filtration, un peu de solution contenant du kétoprofène reste retenue par le papier filtre et par les excipients solides. Le rinçage à l'éthanol, solvant du kétoprofène, entraîne ce reste dans le filtrat, sans dissoudre les excipients.

Le rinçage permet de récupérer la totalité du kétoprofène des 5 comprimés dans la solution S.

COMPRENDRE
Sans rinçage, une partie du kétoprofène serait perdue et la masse trouvée serait sous-estimée. Un rinçage à l'eau ne conviendrait pas : le kétoprofène y est très peu soluble.

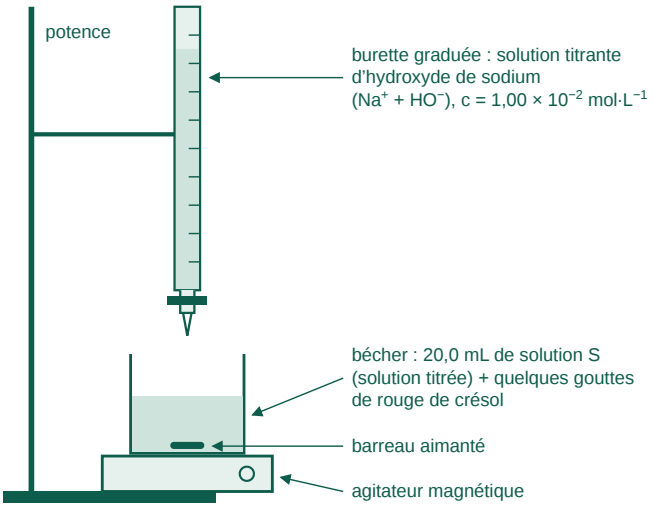
2.2 Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.

Le schéma doit faire apparaître :

- la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium, $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le bécher contenant la solution titrée ($20{,}0$ mL de solution S) et quelques gouttes de rouge de crésol ;
- l'agitateur magnétique et le barreau aimanté.

Voir le schéma légendé : burette (solution titrante), bécher (solution titrée et indicateur), agitation magnétique.

PIÈGE
Un schéma sans légende ne rapporte rien. Préciser le contenu de chaque récipient, avec les mots « solution titrante » et « solution titrée ». Ni pH-mètre ni conductimètre ici : l'équivalence est repérée par l'indicateur coloré.



2.2 · Dispositif de titrage colorimétrique.

2.3 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Le kétoprofène est un acide carboxylique : il cède un ion H^+ à la base HO^-.

$$\text{R}-\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{R}-\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$

COMPRENDRE
Réaction de titrage totale : flèche simple. Les ions Na^+, spectateurs, n'apparaissent pas.

2.4 Indiquer à quelle condition un indicateur coloré est adapté au suivi d'un titrage acido-basique.

L'indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence du titrage.

COMPRENDRE
Le pH varie brusquement à l'équivalence : la teinte change alors à la goutte près.

2.5 Déterminer un encadrement de la masse m_K de kétoprofène présente dans un comprimé et vérifier si les mesures sont compatibles avec la notice.

Données utiles $V_E = (9{,}8 \pm 0{,}1)$ mL ; $c = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; prise d'essai $V_S = 20{,}0$ mL ; fiole de 100 mL ; 5 comprimés ; $M = 254$ g · mol^{-1} ; notice : 25 mg par comprimé

Quantité titrée. À l'équivalence, le kétoprofène titré et les ions HO^- versés sont en proportions stœchiométriques, une mole pour une mole d'après l'équation (2.3) :

$$n(\text{R}-\text{CO}_2\text{H})_{\text{titré}} = n(HO^-)_{\text{versé}} = c\,V_E$$

Masse par comprimé. La prise d'essai de 20,0 mL représente un cinquième des 100 mL de solution S : la fiole contient $5\,c\,V_E$ de kétoprofène, apportés par 5 comprimés. Un comprimé en contient donc $c\,V_E$, d'où :

$$m_K = \frac{5\,c\,V_E\,M}{5} = c\,V_E\,M$$

$$m_K = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 9{,}8 \times 10^{-3} \times 254 = 2{,}49 \times 10^{-2}\ \text{g} = 24{,}9\ \text{mg}$$

Incertitude. $U(m_K) = m_K \times \dfrac{U(V_E)}{V_E} = 24{,}9 \times \dfrac{0{,}1}{9{,}8} = 0{,}25$ mg, arrondie par excès à $0{,}3$ mg.

Conclusion. $m_K = (24{,}9 \pm 0{,}3)$ mg. La valeur de la notice, 25 mg, appartient à cet intervalle : les mesures sont compatibles avec la notice.

$24{,}6\ \text{mg} \leqslant m_K \leqslant 25{,}2\ \text{mg}$: résultat compatible avec les 25 mg annoncés.

PIÈGE

Oublier que l'on titre seulement 20,0 mL sur les 100 mL de solution S, ou que la fiole contient 5 comprimés. Ici les deux facteurs 5 se compensent, mais il faut le justifier. Convertir V_E en litres.

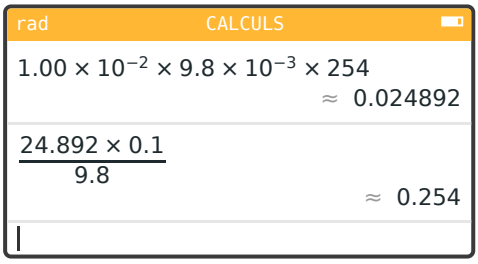
COMPRENDRE

L'incertitude s'écrit avec un seul chiffre significatif, arrondie par excès. Elle fixe l'écriture du résultat : $0{,}3$ mg porte sur les dixièmes de milligramme, donc m_K s'arrête aux dixièmes, soit $24{,}9$ mg.

MÉTHODE

Question ouverte : annoncer les étapes (quantité titrée, passage à la fiole puis au comprimé, incertitude, comparaison). Deux valeurs sont compatibles si la valeur de référence est dans l'intervalle $[m - U\,;\, m + U]$.

À LA CALCULATRICE



Positionnement par satellite

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 2 **11 points** **Durée conseillée 1 h 50**

1.1 Exprimer la force $\overrightarrow{F}_{T/S}$ exercée par la Terre sur le satellite en fonction notamment du vecteur unitaire $\vec{n}$ dirigé du satellite vers le centre de la Terre.

La distance entre le centre de la Terre et le satellite est $R+h$. La force est attractive, dirigée vers le centre de la Terre, donc selon $+\vec{n}$:

$$\overrightarrow{F}_{T/S} = \frac{G\,M_T\,m_S}{(R+h)^2}\,\vec{n}$$

PIÈGE
Écrire h^2 ou R^2 au dénominateur : la distance se mesure depuis le centre de la Terre, soit $R+h$. Pas de signe « $-$ » : $\vec{n}$ pointe déjà vers la Terre.

1.2 Le mouvement du satellite étant circulaire uniforme, montrer avec la deuxième loi de Newton que $v = \sqrt{\dfrac{G \times M_T}{R+h}}$.

Système {satellite}, de masse m_S constante ; référentiel géocentrique supposé galiléen ; seule force : $\overrightarrow{F}_{T/S}$.

Deuxième loi de Newton : $\overrightarrow{F}_{T/S} = m_S\,\vec{a}$, donc

$$\vec{a} = \frac{G\,M_T}{(R+h)^2}\,\vec{n}$$

Le mouvement est circulaire uniforme, de rayon $R+h$: l'accélération est centripète, $\vec{a} = \dfrac{v^2}{R+h}\,\vec{n}$.

En égalant les deux expressions : $\dfrac{v^2}{R+h} = \dfrac{G\,M_T}{(R+h)^2}$, soit $v^2 = \dfrac{G\,M_T}{R+h}$.

$v = \sqrt{\dfrac{G \times M_T}{R+h}}$: c'est la relation attendue.

COMPRENDRE
La masse m_S se simplifie : la vitesse sur une orbite donnée ne dépend pas de la masse du satellite, seulement de l'astre attracteur et du rayon de l'orbite.

MÉTHODE
Satellite en orbite circulaire : 1) système, référentiel, force ; 2) deuxième loi de Newton, qui donne $\vec{a}$; 3) accélération d'un mouvement circulaire uniforme, v^2/r vers le centre ; 4) égalité des deux expressions.

1.3 En déduire la valeur de cette vitesse en $\mathrm{km \cdot s^{-1}}$.

Données utiles $G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \mathrm{N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}}$; $M_T = 5{,}97 \times 10^{24}$ kg ; $R = 6\,371$ km ; $h = 850$ km

Rayon de l'orbite : $R+h = 6\,371 + 850 = 7\,221\ \mathrm{km} = 7{,}221 \times 10^6$ m.

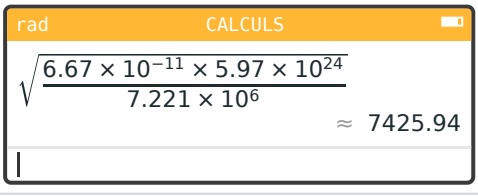
$$v = \sqrt{\frac{6{,}67 \times 10^{-11} \times 5{,}97 \times 10^{24}}{7{,}221 \times 10^6}} = 7{,}43 \times 10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

$v = 7{,}43\ \mathrm{km \cdot s^{-1}}$

PIÈGE
Laisser $R+h$ en kilomètres dans la formule : G est en unités SI, la distance doit être en mètres. La vitesse sort en $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$, à convertir ensuite.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme G, M_T et h, les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



1.4 Calculer la valeur de la période de révolution T du satellite autour de la Terre.

Données utiles $R+h = 7{,}221 \times 10^6$ m ; $v = 7{,}43 \times 10^3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (1.3)

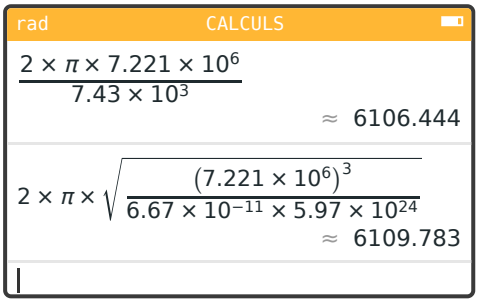
Pendant une période, le satellite parcourt à vitesse constante la circonférence de l'orbite : $v = \dfrac{2\pi\,(R+h)}{T}$, donc

$$T = \frac{2\pi\,(R+h)}{v} = \frac{2\pi \times 7{,}221 \times 10^6}{7{,}43 \times 10^3} = 6{,}11 \times 10^3\ \text{s}$$

$T = 6{,}11 \times 10^3$ s, soit environ 1 h 42 min.

COMPRENDRE
La seconde ligne de calcul vérifie le résultat avec $T = 2\pi\sqrt{\dfrac{(R+h)^3}{G\,M_T}}$ (troisième loi de Kepler), sans passer par la valeur arrondie de v : même résultat à trois chiffres.

À LA CALCULATRICE



2.1 Déterminer le domaine du spectre électromagnétique auquel appartient l'onde émise par une balise.

Données utiles $f_E = 401{,}6500$ MHz ; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; figure 1

Longueur d'onde dans le vide : $\lambda = \dfrac{c}{f_E}$

$$\lambda = \frac{3{,}00 \times 10^8}{401{,}6500 \times 10^6} = 0{,}747\ \text{m} = 7{,}47 \times 10^8\ \text{nm}$$

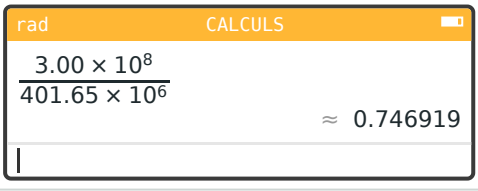
Sur la figure 1 : $10^6\ \text{nm} < \lambda < 10^9\ \text{nm}$.

L'onde émise par la balise appartient au domaine des **micro-ondes**.

PIÈGE
La figure 1 est graduée en nanomètres : $1\ \text{m} = 10^9$ nm. Oublier la conversion, ou garder la fréquence en MHz, place l'onde dans un mauvais domaine.

COMPRENDRE
Avec le découpage de la figure 1, la limite entre micro-ondes et ondes radio est à 10^9 nm, soit 1 m : avec 0,747 m, l'onde est juste du côté des micro-ondes.

À LA CALCULATRICE



2.2 Indiquer si, à 12 h 56 min 12 s, le satellite s'approche ou s'éloigne de la balise. Justifier.

Données utiles figure 2 : à t_0, $f_R \approx 401{,}6566$ MHz ; $f_E = 401{,}6500$ MHz

À t_0 = 12 h 56 min 12 s (durée écoulée nulle), la figure 2 donne $f_R \approx 401{,}6566\ \text{MHz} > f_E$.

D'après $f_R = f_E \times \left(1 + \dfrac{v\cos\theta}{c}\right)$, $f_R > f_E$ impose $\cos\theta > 0$, donc $\theta < 90^\circ$: la vitesse du satellite est orientée du côté de la balise (position de droite sur la figure 3).

À 12 h 56 min 12 s, le satellite **s'approche** de la balise : la fréquence reçue est supérieure à la fréquence émise.

COMPRENDRE
Effet Doppler : quand émetteur et récepteur se rapprochent, la fréquence reçue est plus grande que la fréquence émise ; quand ils s'éloignent, elle est plus petite.

2.3 Déterminer l'heure à laquelle le satellite s'est approché au plus près de la balise. Justifier.

Données utiles figure 2 ; t_0 = 12 h 56 min 12 s

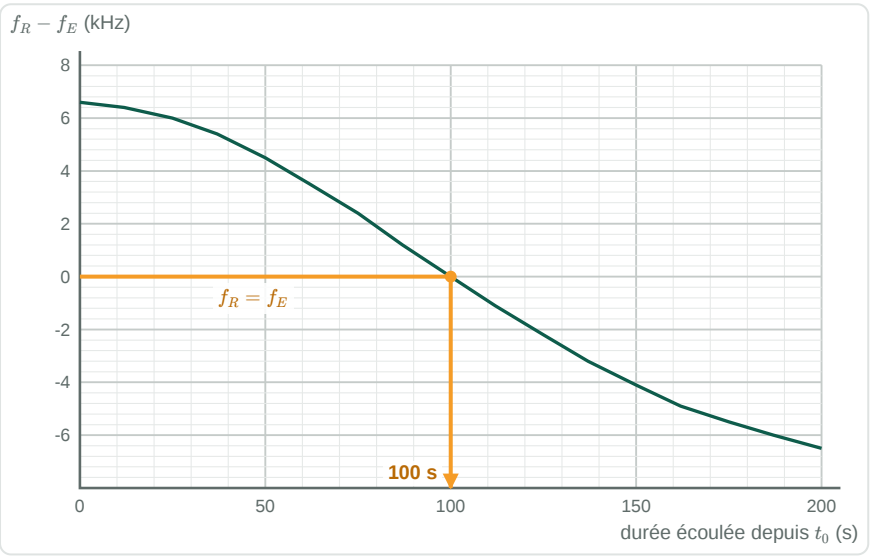
Le satellite est au plus près de la balise lorsqu'il passe à sa verticale (position centrale de la figure 3). La droite de visée est alors perpendiculaire à la vitesse : $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$, donc $f_R = f_E$.

Sur la figure 2, $f_R = f_E = 401{,}6500$ MHz pour une durée écoulée de 100 s, soit 1 min 40 s après t_0.

12 h 56 min 12 s + 1 min 40 s = 12 h 57 min 52 s.

Le satellite est au plus près de la balise à **12 h 57 min 52 s**.

PIÈGE
Chercher un minimum de la courbe : la distance la plus courte ne correspond pas à la fréquence la plus basse, mais à l'instant où la fréquence reçue est égale à la fréquence émise.



2.3 · Figure 2 du sujet (écart à 401,6500 MHz) : lecture de la date où $f_R = f_E$

2.4 Expliquer comment cette méthode permet de déterminer la position des balises à la surface du globe terrestre.

Le satellite mesure la fréquence f_R au cours du temps. L'instant où $f_R = f_E$ est celui où il passe à la verticale de la balise (au plus près d'elle).

Or l'orbite du satellite est connue : on sait à chaque instant quel point de la surface terrestre il survole.

La balise se trouve au point de la surface terrestre situé à la verticale du satellite à la date où $f_R = f_E$; la position du satellite à cette date donne donc celle de la balise.

COMPRENDRE
Plus généralement, connaissant v et c, chaque mesure de f_R donne $\cos\theta$, donc la direction de la balise vue du satellite. Plusieurs mesures au cours du passage localisent la balise, même si elle n'est pas exactement sous la trajectoire.

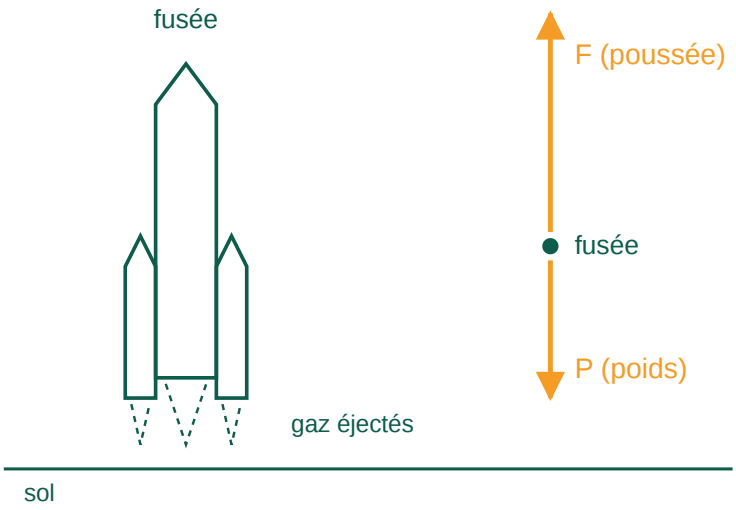
3.1 Dresser un bilan qualitatif des forces qui s'exercent sur la fusée et ses propulseurs dans les premiers instants juste après le décollage. Les représenter sur un schéma sans souci d'échelle.

Système {fusée et ses propulseurs} ; référentiel terrestre supposé galiléen. Les actions de l'air sont négligées.

- Le poids $\vec{P}$: vertical, vers le bas, exercé par la Terre.
- La force de poussée $\vec{F}$: verticale, vers le haut, exercée par les gaz éjectés (somme des poussées du premier étage et des propulseurs d'appoint allumés).

Deux forces : le poids $\vec{P}$ (vers le bas) et la poussée $\vec{F}$ (vers le haut), avec $F > P$ puisque la fusée décolle.

PIÈGE
Ajouter une « force des gaz vers le bas » : cette force s'exerce sur les gaz, pas sur la fusée. La poussée est la force que les gaz éjectés exercent sur la fusée, vers le haut.



3.1 · Forces sur la fusée juste après le décollage (sans souci d'échelle) ; à droite, la fusée est modélisée par un point

3.2.1 Montrer que la fusée ne pourrait pas décoller en utilisant uniquement le propulseur du premier étage.

Données utiles $m = 228 \times 10^3$ kg ; $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; $F_1 = 890 \times 10^3$ N

Pour décoller, la fusée doit avoir une accélération vers le haut : la poussée doit être supérieure au poids.

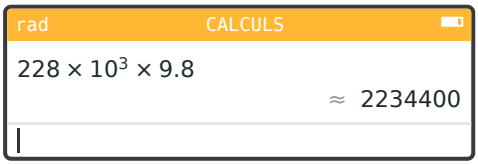
Poids de la fusée : $P = m\,g = 228 \times 10^3 \times 9{,}8 = 2{,}2 \times 10^6$ N.

Poussée du premier étage seul : $F_1 = 890 \times 10^3\ \text{N} = 0{,}890 \times 10^6$ N.

$F_1 < P$ ($0{,}89 \times 10^6\ \text{N} < 2{,}2 \times 10^6\ \text{N}$) : la somme des forces serait dirigée vers le bas, la fusée ne décollerait pas.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs pour P, comme $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$. La comparaison est sans ambiguïté : le poids vaut environ 2,5 fois la poussée du premier étage.

À LA CALCULATRICE



3.2.2 Déterminer le nombre minimum de propulseurs d'appoint à utiliser en plus du propulseur du premier étage pour permettre à la fusée de décoller.

Données utiles $P = 2{,}234 \times 10^6$ N (3.2.1, valeur non arrondie) ; $F_1 = 890 \times 10^3$ N ; $F_p = 493 \times 10^3$ N

Avec n propulseurs d'appoint, la poussée totale est $F_1 + n\,F_p$. La fusée décolle si $F_1 + n\,F_p > P$, soit

$$n > \frac{P - F_1}{F_p} = \frac{2{,}234 \times 10^6 - 890 \times 10^3}{493 \times 10^3} = 2{,}7$$

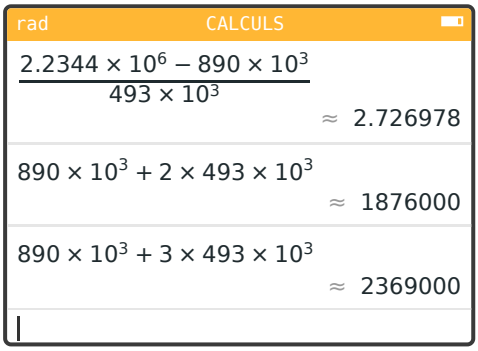
n est un nombre entier : $n \geqslant 3$.

Vérification : avec 2 propulseurs, $890 \times 10^3 + 2 \times 493 \times 10^3 = 1{,}88 \times 10^6$ N $< P$; avec 3, $890 \times 10^3 + 3 \times 493 \times 10^3 = 2{,}37 \times 10^6$ N $> P$.

Il faut au minimum **3 propulseurs d'appoint** en plus du premier étage.

PIÈGE
Arrondir 2,7 au plus proche donne bien 3 ici, mais le raisonnement est un arrondi à l'entier supérieur : avec 2,2 il faudrait aussi 3 propulseurs.

À LA CALCULATRICE



3.3.1 Le premier étage et six propulseurs d'appoint sont activés. À l'aide de la deuxième loi de Newton, déterminer la valeur de l'accélération de la fusée. Commenter.

Données utiles $m = 228 \times 10^3$ kg ; $g = 9{,}8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$; $F_1 = 890 \times 10^3$ N ; $F_p = 493 \times 10^3$ N

Système {fusée}, de masse m supposée constante ; référentiel terrestre supposé galiléen ; forces : poids $\vec{P}$ et poussée totale $\vec{F}$.

Poussée totale : $F = F_1 + 6\,F_p = 890 \times 10^3 + 6 \times 493 \times 10^3 = 3{,}848 \times 10^6$ N.

Deuxième loi de Newton : $\vec{P} + \vec{F} = m\,\vec{a}$. En projection sur un axe vertical orienté vers le haut : $F - m\,g = m\,a$, donc

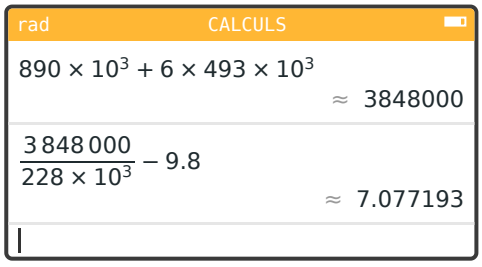
$$a = \frac{F}{m} - g = \frac{3{,}848 \times 10^6}{228 \times 10^3} - 9{,}8 = 7{,}1\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$$

Commentaire : $a > 0$, l'accélération est dirigée vers le haut, la fusée décolle bien. Sa valeur est du même ordre de grandeur que g (environ $0{,}7\,g$) : en une seconde, la vitesse n'atteint que $7{,}1\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$, le décollage est progressif.

$a = 7{,}1\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$, verticale et dirigée vers le haut.

PIÈGE
Oublier le poids et écrire $a = F/m$ (on trouverait $16{,}9\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$). Ne compter que six propulseurs d'appoint, pas neuf.

À LA CALCULATRICE



3.3.2 Estimer la masse de carburant consommé pendant la première seconde de décollage.

Données utiles premier étage : 100×10^3 kg en 265 s ; chaque propulseur d'appoint : $11{,}7 \times 10^3$ kg en 64 s ; 6 propulseurs d'appoint allumés

On suppose que chaque moteur consomme son carburant à débit constant pendant toute la durée de sa combustion.

Premier étage, en 1 s : $\dfrac{100 \times 10^3}{265} = 377$ kg.

Un propulseur d'appoint, en 1 s : $\dfrac{11{,}7 \times 10^3}{64} = 183$ kg.

Total : $m_c = 377 + 6 \times 183 = 1{,}5 \times 10^3$ kg.

$m_c \approx 1{,}5 \times 10^3$ kg de carburant consommé pendant la première seconde.

COMPRENDRE
C'est une estimation : le débit constant est une hypothèse, cohérente avec des poussées constantes. Deux chiffres significatifs suffisent, comme la durée de 64 s.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{100 \times 10^3}{265} \approx 377.3585$

$\dfrac{11.7 \times 10^3}{64} \approx 182.8125$

$\dfrac{100 \times 10^3}{265} + \dfrac{6 \times 11.7 \times 10^3}{64} \approx 1474.233$

3.3.3 L'hypothèse concernant la masse de la fusée est-elle valable ? Justifier.

Données utiles $m_c \approx 1{,}5 \times 10^3$ kg (3.3.2) ; $m = 228 \times 10^3$ kg

L'hypothèse est que la masse de la fusée reste constante pendant la première seconde. On compare la masse de carburant consommé à la masse totale :

$$\frac{m_c}{m} = \frac{1{,}5 \times 10^3}{228 \times 10^3} = 6{,}6 \times 10^{-3}$$

soit moins de 1 % de la masse de la fusée.

L'hypothèse est valable : la masse éjectée pendant la première seconde (environ 0,7 % de la masse totale) est négligeable devant la masse de la fusée.

MÉTHODE
Pour valider une hypothèse « négligeable », calculer un rapport sans unité entre les deux grandeurs et le comparer à quelques pour cent. Une simple phrase sans chiffre ne rapporte pas les points.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.5 \times 10^3}{228 \times 10^3} \approx 0.006578947$

Autour du nitrate d'ammonium

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Déterminer la valeur de la masse volumique ρ_1 de la solution S_1.

Données utiles $m = 33{,}76$ g pour $V = 25{,}0$ mL de solution S_1

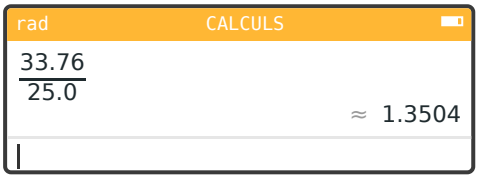
Par définition : $\rho_1 = \dfrac{m}{V}$

$$\rho_1 = \frac{33{,}76}{25{,}0} = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$\rho_1 = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, soit $1{,}35 \times 10^{3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme le volume de la fiole ($25{,}0$ mL), donnée la moins précise. On garde $1{,}3504$ dans la calculatrice pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



1.2 Déterminer le volume de 100 g de solution S_1.

Données utiles $\rho_1 = 1{,}35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (1.1)

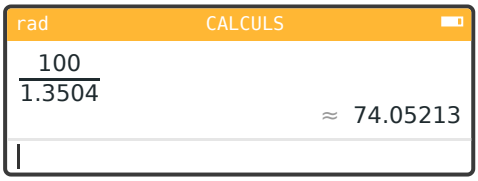
$\rho_1 = \dfrac{m}{V}$ donc $V = \dfrac{m}{\rho_1}$

$$V = \frac{100}{1{,}35} = 74{,}1 \text{ mL}$$

$V = 74{,}1 \text{ mL} = 7{,}41 \times 10^{-2} \text{ L}$

PIÈGE
La solution est plus dense que l'eau : 100 g n'occupent pas 100 mL. Un volume supérieur à 100 mL signale une division inversée.

À LA CALCULATRICE



1.3 En déduire que la concentration molaire en acide nitrique de la solution S_1 est d'environ $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles 58 g d'acide nitrique dans 100 g de solution ; $M(\text{HNO}_3) = 63{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V = 7{,}41 \times 10^{-2}$ L (1.2)

100 g de solution, de volume $V = 7{,}41 \times 10^{-2}$ L, contiennent $m_a = 58$ g d'acide nitrique.

Quantité de matière d'acide : $n_a = \dfrac{m_a}{M(\text{HNO}_3)}$

Concentration molaire : $c_1 = \dfrac{n_a}{V} = \dfrac{m_a}{M(\text{HNO}_3) \times V}$

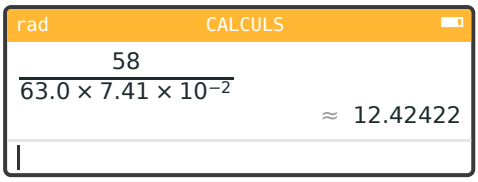
$$c_1 = \frac{58}{63{,}0 \times 7{,}41 \times 10^{-2}} = 12{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c_1 = 12{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: valeur attendue.

PIÈGE
Le volume doit être en litres, et la masse à utiliser est celle de l'acide (58 g), pas celle de la solution (100 g).

MÉTHODE
Passer d'un pourcentage massique à une concentration : raisonner sur 100 g de solution, en tirer la masse de soluté puis sa quantité de matière, et diviser par le volume de ces 100 g obtenu avec la masse volumique.

À LA CALCULATRICE



1.4 Déterminer le volume V_1 de solution S_1 à prélever pour préparer 200,0 mL de solution S_2 de concentration $1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $c_1 = 12{,}4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.3) ; $c_2 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 200{,}0$ mL

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

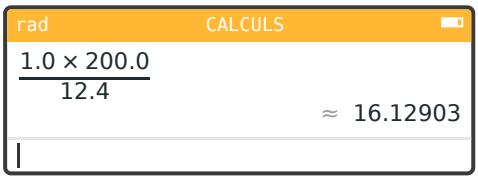
$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1}$$

$$V_1 = \frac{1{,}0 \times 200{,}0}{12{,}4} = 16\ \text{mL}$$

$V_1 = 16$ mL

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_2. Avec la valeur arrondie $c_1 = 12\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouverait 17 mL : mieux vaut garder la valeur non arrondie de la question précédente.

À LA CALCULATRICE



1.5 Choisir dans la liste les éléments de verrerie appropriés pour réaliser cette dilution. Justifier.

Données utiles $V_1 = 16$ mL (1.4) ; $V_2 = 200{,}0$ mL

Prélèvement de la solution mère : **pipette graduée de 20 mL**. Le volume à prélever (16 mL) n'est pas égal à 20,0 mL, ce qui exclut la pipette jaugée ; la pipette graduée est plus précise que l'éprouvette graduée.

Préparation de la solution fille : **fiole jaugée de 200,0 mL**. Son trait de jauge fixe précisément le volume final V_2 ; une éprouvette graduée est trop peu précise.

Pipette graduée de 20 mL et fiole jaugée de 200,0 mL.

PIÈGE
Citer la verrerie sans justifier ne rapporte pas tous les points : chaque choix s'appuie sur le volume à mesurer et sur la précision de l'instrument.

1.6 La solution S_2 est diluée 100 fois ; le pH de la solution fille S_3 vaut 2,0. Déterminer si l'acide nitrique est un acide faible ou un acide fort.

Données utiles $c_2 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; facteur de dilution 100 ; $\text{pH} = 2{,}0$

Concentration apportée en acide dans S_3 : $c_3 = \frac{c_2}{100} = \frac{1{,}0}{100} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

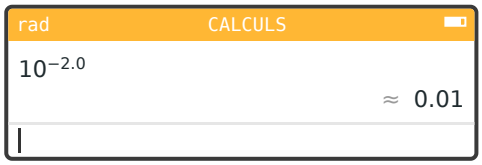
Concentration en ions oxonium dans S_3 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On constate que $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_3$, c'est-à-dire $\text{pH} = -\log c_3$: tout l'acide apporté a réagi avec l'eau.

La réaction de l'acide nitrique avec l'eau est totale : c'est un **acide fort**.

COMPRENDRE
Pour un acide faible, la réaction avec l'eau est limitée : on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_3$, donc un pH supérieur à 2,0.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'ammoniac NH_3 (base du couple NH_4^+/NH_3) réagit avec les ions oxonium H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique (acide du couple H_3O^+/H_2O).

$$NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Les ions chlorure Cl^- sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction de titrage est totale : flèche simple.

2.2 Justifier qualitativement le changement de pente observé sur le graphique de la figure 2.

Données utiles $\lambda(NH_4^+) = 7{,}35$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}63$; $\lambda(H_3O^+) = 34{,}98$ mS · m^2 · mol^{-1}

La conductivité dépend des ions présents : $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$. Au départ, la solution contient surtout des molécules NH_3, non chargées. Grâce aux 400 mL d'eau ajoutés, le volume du mélange varie peu : on néglige la dilution.

Avant l'équivalence : chaque ion H_3O^+ versé est consommé et remplacé par un ion NH_4^+ ; les ions Cl^- versés s'accumulent. Les concentrations en NH_4^+ et Cl^- augmentent : σ augmente.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ammoniac. Les ions H_3O^+ versés ne réagissent plus et s'accumulent avec les ions Cl^- ; la concentration en NH_4^+ ne varie plus.

Or $\lambda(H_3O^+)$ est près de cinq fois plus grande que $\lambda(NH_4^+)$.

Après l'équivalence, σ augmente plus vite qu'avant : la pente devient plus forte, la rupture de pente repère l'équivalence.

COMPRENDRE
Les pentes sont proportionnelles à $\lambda(NH_4^+) + \lambda(Cl^-) = 14{,}98$ puis à $\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-) = 42{,}61$: un rapport voisin de 2,8, proche de celui que l'on mesure sur le graphique.

MÉTHODE
Pour interpréter un titrage conductimétrique : lister, avant puis après l'équivalence, les ions qui apparaissent, disparaissent ou s'accumulent, puis comparer leurs conductivités molaires ioniques.

2.3 Montrer que la concentration molaire de la solution S_4 d'ammoniaque est de $0{,}38$ mol · L^{-1}.

Données utiles $c_a = 1{,}0$ mol · L^{-1} (acide chlorhydrique) ; prise d'essai $V = 20{,}0$ mL ; figure 2

On trace les deux droites qui modélisent les deux portions de la courbe. L'abscisse de leur point d'intersection est le volume versé à l'équivalence : $V_E = 7{,}6$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage : $n(NH_3)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $c_4 V = c_a V_E$.

$$c_4 = \frac{c_a V_E}{V}$$

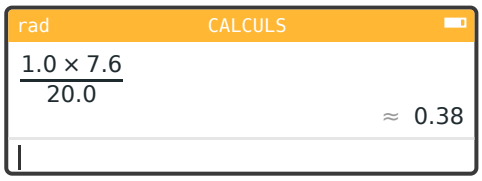
$$c_4 = \frac{1{,}0 \times 7{,}6}{20{,}0} = 0{,}38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

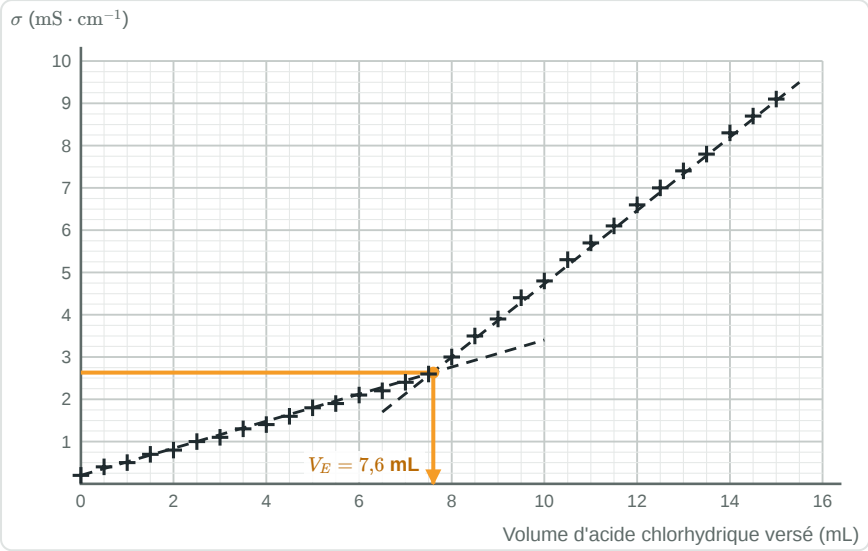
$c_4 = 0{,}38$ mol · L^{-1} : valeur attendue.

PIÈGE
Le volume V est celui de la prise d'essai (20,0 mL), pas les 420 mL du bécher : l'eau ajoutée ne change pas la quantité d'ammoniac titrée.

COMPRENDRE
Une lecture $V_E = 7{,}5$ mL donne $0{,}375$, qui s'arrondit aussi à $0{,}38$ mol · L^{-1} : la lecture graphique se fait à 0,1 mL près environ.

À LA CALCULATRICE





2.3 · Figure 2 du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

3.1 Calculer le rendement de la synthèse sachant que la réaction est totale.

Données utiles 25,0 mL de S_2 ($c_2 = 1{,}0$ mol · L^{-1}) ; 25,0 mL de S_4 ($c_4 = 0{,}38$ mol · L^{-1}, 2.3) ; $m_{exp} = 0{,}88$ g ; $M(NH_4NO_3) = 80{,}0$ g · mol^{-1}

Quantités de matière initiales :

$n(H_3O^+) = n(NO_3^-) = c_2V_2 = 1{,}0 \times 25{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol

$n(NH_3) = c_4V_4 = 0{,}38 \times 25{,}0 \times 10^{-3} = 9{,}5 \times 10^{-3}$ mol

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 et $n(NH_3) < n(H_3O^+)$: l'ammoniac est le réactif limitant.

La réaction étant totale : $n_{max}(NH_4NO_3) = n(NH_3) = 9{,}5 \times 10^{-3}$ mol

Masse maximale : $m_{max} = n_{max} \times M(NH_4NO_3) = 9{,}5 \times 10^{-3} \times 80{,}0 = 0{,}76$ g

Rendement : $\eta = \dfrac{m_{exp}}{m_{max}} = \dfrac{0{,}88}{0{,}76} = 1{,}2$

$\eta \approx 1{,}2$, soit près de 120 % : valeur supérieure à 100 %, donc impossible pour un solide pur.

PIÈGE
Calculer la masse maximale à partir de l'acide nitrique, qui est en excès : on trouverait 2,0 g et un rendement de 44 %, plausible mais faux. Toujours chercher le réactif limitant.

COMPRENDRE
Un rendement ne peut pas dépasser 100 %. Le résultat n'est pas une erreur de calcul : il révèle que la masse pesée n'est pas celle du seul nitrate d'ammonium, ce que la question suivante demande d'expliquer.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 25.0 \times 10^{-3}$ ≈ 0.025

$0.38 \times 25.0 \times 10^{-3}$ ≈ 0.0095

$9.5 \times 10^{-3} \times 80.0$ ≈ 0.76

$\frac{0.88}{0.76}$ ≈ 1.157895

3.2 Proposer une raison, liée à l'état du solide obtenu, qui expliquerait la masse de nitrate d'ammonium trop élevée. En déduire une solution pour y remédier.

La synthèse se fait en solution aqueuse : le solide récupéré est encore **humide**. La masse pesée (0,88 g) est celle du nitrate d'ammonium et de l'eau qu'il retient, d'où une valeur supérieure à la masse maximale (0,76 g).

Il faut **sécher** le solide avant la pesée, par exemple à l'étuve, jusqu'à ce que sa masse ne varie plus.

MÉTHODE

Un rendement supérieur à 100 % signale presque toujours un produit impur ou mal séché. On le vérifie en pesant après chaque passage à l'étuve : le solide est sec quand deux pesées successives donnent la même masse.

Spécialité : Dioxyde de carbone dans l'atmosphère

Bac S 2019 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Calculer la quantité de matière en ions hydroxyde dans 100 mL de S_0.

Données utiles prise d'essai $V_0 = 100{,}0$ mL de S_0 ; acide chlorhydrique $c_A = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; courbe de titrage (figure 2)

Réaction support du titrage : $\text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$.

Sur la figure 2, le saut de pH se produit pour un volume versé $V_E = 100$ mL : c'est le volume à l'équivalence.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{HO}^-)_{S_0} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = c_A \times V_E$$

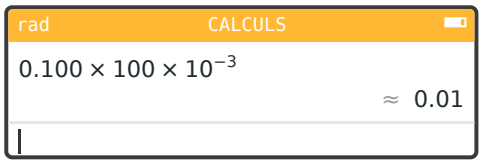
$$n(\text{HO}^-)_{S_0} = 0{,}100 \times 100 \times 10^{-3}$$

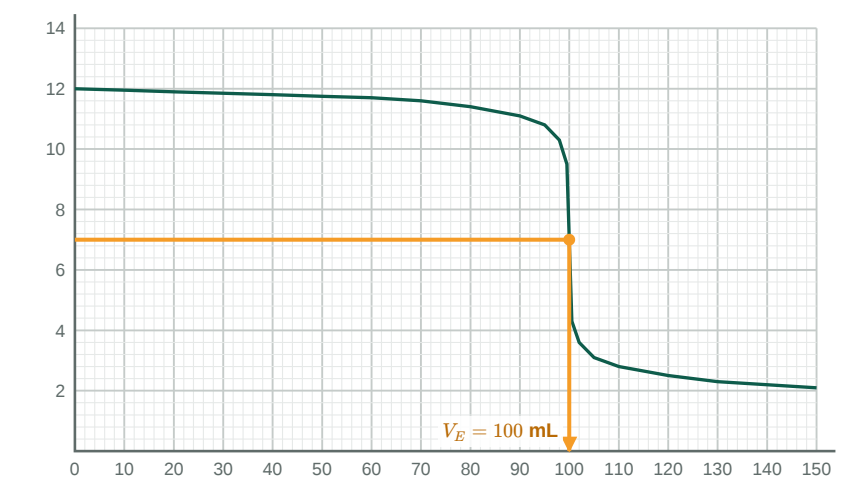
$n(\text{HO}^-)_{S_0} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol dans 100 mL de S_0

PIÈGE
Laisser V_E en millilitres : on obtiendrait 10 mol, valeur absurde pour 100 mL de solution.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme c_A. Ces 100 mL sont exactement le volume total de soude placé dans les erlenmeyers 1 et 2 ($2 \times 50{,}0$ mL) : c'est la quantité initiale utile au problème.

À LA CALCULATRICE





1 · Figure 2 du sujet : repérage du volume à l'équivalence

2 Parmi les espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCO}_3^-$ et CO_3^{2-}, déterminer la forme prédominante dans la solution S_1.

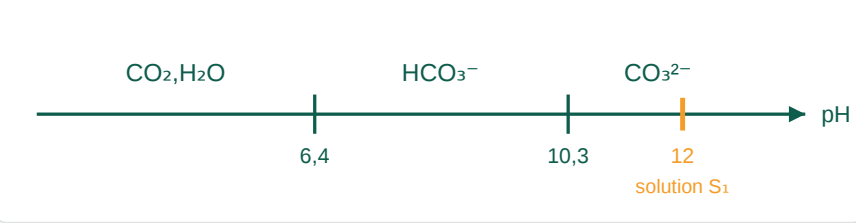
Données utiles $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \,/\, \text{HCO}_3^-) = 6{,}4$; $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- \,/\, \text{CO}_3^{2-}) = 10{,}3$; pH de S_1 : environ 12

Pour un couple acide/base, la base prédomine dès que $\text{pH} > \text{p}K_a$.

Le pH de S_1 vaut environ 12 : il est supérieur à $\text{p}K_{a1} = 6{,}4$ et à $\text{p}K_{a2} = 10{,}3$. La solution se situe donc dans le dernier domaine du diagramme de prédominance, celui de la base du second couple.

Dans S_1, l'espèce prédominante est l'ion carbonate CO_3^{2-}.

MÉTHODE
Deux couples successifs : tracer un axe de pH, y placer les deux $\text{p}K_a$, écrire les trois espèces de la plus acide à la plus basique, puis situer le pH de la solution.



2 · Diagramme de prédominance des espèces carbonatées

3 En déduire, parmi les propositions (1) et (2), l'équation de la réaction ayant lieu dans les erlenmeyers 1 et 2 lors du barbotage de l'air. Justifier.

Dans S_1, à pH voisin de 12, le dioxyde de carbone dissous se retrouve sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-} (question 2) et non d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, qui ne prédominent qu'entre pH 6,4 et pH 10,3.

L'équation à retenir est celle dont le produit est CO_3^{2-} :

Équation (1) :
$CO_2, H_2O\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$

PIÈGE
Choisir (2) fausse tout le problème : une mole de CO_2 consomme deux moles de HO^-, et non une seule.

COMPRENDRE
Les ions hydroxyde restent en large excès (le pH ne baisse pas) : un ion HCO_3^- formé réagirait aussitôt avec HO^- pour donner CO_3^{2-}. Le bilan est bien l'équation (1).

P Problème. Déterminer le taux de dioxyde de carbone de l'air atmosphérique au moment de l'expérience. Commenter le résultat obtenu.

Données utiles $n(\mathrm{HO^-})_{S_0} = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol (question 1) ; $n(\mathrm{HO^-})_{\text{restant}} = 7{,}2 \times 10^{-3}$ mol ; débit $D = 51 \pm 2\ \mathrm{L \cdot h^{-1}}$; $\Delta t = 1$ h 30 min ; $V_m = 23\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$; 1 ppm : 1 L de $\mathrm{CO_2}$ pour 10^6 L d'air

Ions hydroxyde consommés. Les erlenmeyers 1 et 2 contiennent au départ $2 \times 50{,}0 = 100{,}0$ mL de S_0, soit $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol d'ions $\mathrm{HO^-}$.

$$n(\mathrm{HO^-})_{\text{consommé}} = 1{,}00 \times 10^{-2} - 7{,}2 \times 10^{-3} = 2{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Dioxyde de carbone piégé. D'après l'équation (1), une mole de $\mathrm{CO_2}$ réagit avec deux moles de $\mathrm{HO^-}$:

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{n(\mathrm{HO^-})_{\text{consommé}}}{2} = 1{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Volume correspondant : $V(\mathrm{CO_2}) = n(\mathrm{CO_2}) \times V_m = 1{,}4 \times 10^{-3} \times 23 = 3{,}22 \times 10^{-2}$ L

Volume d'air traité. $V_{\text{air}} = D \times \Delta t = 51 \times 1{,}5 = 76{,}5$ L

Taux de dioxyde de carbone. Le taux en ppm est le volume de $\mathrm{CO_2}$, en litres, contenu dans 10^6 L d'air :

$$\tau = \frac{V(\mathrm{CO_2})}{V_{\text{air}}} \times 10^6 = \frac{3{,}22 \times 10^{-2}}{76{,}5} \times 10^6 = 421\ \text{ppm}$$

$\tau \approx 4{,}2 \times 10^2$ ppm : environ 420 ppm de $\mathrm{CO_2}$ dans l'air prélevé.

Commentaire. Avec un débit connu à $\pm 2\ \mathrm{L \cdot h^{-1}}$, le taux se situe entre 405 ppm et 438 ppm environ. Ce résultat est cohérent avec les mesures faites à Paris fin 2015 (figure 3 : entre 400 et 435 ppm) et avec la moyenne mondiale, qui dépasse 400 ppm en 2016 et continue d'augmenter (figure 4). Il est nettement supérieur aux 370 ppm de l'an 2000 : le taux de $\mathrm{CO_2}$ atmosphérique a bien augmenté, et il est un peu plus élevé en ville, près des sources d'émission.

PIÈGE
Oublier de convertir 1 h 30 min en 1,5 h (et non 1,30 h), ou utiliser $7{,}2 \times 10^{-3}$ mol, quantité restante, comme quantité ayant réagi.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs au résultat, comme $7{,}2 \times 10^{-3}$ mol, 51 et 23. On garde la valeur non arrondie $3{,}22 \times 10^{-2}$ L dans le calcul : arrondir trop tôt à $3{,}2 \times 10^{-2}$ L donnerait 418 ppm.

MÉTHODE
Remonter depuis la grandeur cherchée : taux → volumes de $\mathrm{CO_2}$ et d'air → quantité de $\mathrm{CO_2}$ → quantité de $\mathrm{HO^-}$ consommée. Puis rédiger dans l'ordre inverse, une étape par ligne.

À LA CALCULATRICE

