Corrigé complet — Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**Techniques de détection de médicaments contrefaits** Famille des alcools · Liaisons hydrogène et température d'ébullition · Spectroscopies infrarouge et RMN · Champ électrique uniforme · Théorème de l'énergie cinétique · Spectrométrie de masse à temps de vol	9,5 pts	1 h 30	14 questions	p. 2
Ex 2	**Un son peut en masquer un autre** Hauteur d'un son et harmoniques · Spectre en fréquence · Seuil d'audibilité et effet de masquage · Débit binaire et compression · Niveau d'intensité sonore · Atténuation géométrique	5,5 pts	50 min	6 questions	p. 6
Ex 3	**En cas d'exposition au soleil** Groupes caractéristiques · Rendement d'une synthèse · Catalyseur · Spectre d'absorption UV · Loi de Beer-Lambert · Synthèse argumentée de documents	5 pts	50 min	4 questions	p. 9
Ex 4	**Spécialité : Des récifs coralliens artificiels** Électrolyse · Demi-équation électronique · Quantité de matière d'électrons · Charge électrique et intensité · Masse volumique · Résolution de problème	5 pts	50 min	2 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.

Techniques de détection de médicaments contrefaits

Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **9,5 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 À quelle famille de composés organiques appartiennent le glycérol et l'éthylène glycol ?

Les deux molécules portent des groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$ liés à des atomes de carbone tétraédriques.

Le glycérol et l'éthylène glycol appartiennent à la famille des **alcools**.

COMPRENDRE
Les noms officiels le confirment : la terminaison « ol » désigne un alcool, « triol » et « diol » indiquent trois et deux groupes hydroxyle.

1.2 Quelles caractéristiques communes au glycérol et à l'éthylène glycol rendent possible la contrefaçon d'un sirop ?

D'après le tableau, les deux espèces sont des liquides transparents, incolores, au goût sucré. Leurs indices de réfraction sont aussi très voisins ($1{,}47$ et $1{,}44$).

Même aspect et même goût : à l'œil et en bouche, rien ne distingue le sirop contrefait du sirop authentique.

1.3 Proposer une interprétation de la grande différence de température d'ébullition entre les deux molécules.

Données utiles $\theta_{éb}(\text{glycérol}) = 290\ ^\circ\mathrm{C}$; $\theta_{éb}(\text{éthylène glycol}) = 197\ ^\circ\mathrm{C}$

Chaque groupe $-\mathrm{OH}$ permet à une molécule d'établir des liaisons hydrogène avec ses voisines. Le glycérol possède trois groupes $-\mathrm{OH}$, l'éthylène glycol seulement deux.

Les molécules de glycérol sont donc plus fortement liées entre elles dans le liquide : il faut apporter davantage d'énergie pour les séparer lors du passage à l'état gazeux.

Plus de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le glycérol, donc une température d'ébullition nettement plus élevée ($290\ ^\circ\mathrm{C}$ contre $197\ ^\circ\mathrm{C}$).

PIÈGE
L'ébullition ne casse aucune liaison covalente : ce sont les interactions entre molécules qui sont rompues. Il faut écrire « liaisons hydrogène intermoléculaires ».

2.1 Citer deux techniques expérimentales non spectroscopiques permettant de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol.

Données utiles fusion : $17{,}8\ ^\circ\mathrm{C}$ et $-13{,}7\ ^\circ\mathrm{C}$; masse volumique : $1{,}3$ et $1{,}1\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$

On exploite les grandeurs du tableau qui diffèrent nettement d'une espèce à l'autre :

- mesure de la température de fusion : placé vers $5\ ^\circ\mathrm{C}$, le glycérol se solidifie alors que l'éthylène glycol reste liquide ;
- mesure de la masse volumique : on pèse un volume connu de liquide (fiole jaugée et balance).

Deux techniques possibles : mesure de la température de fusion et mesure de la masse volumique (ou de la température d'ébullition).

PIÈGE
La réfractométrie est un mauvais choix : les deux indices ($1{,}47$ et $1{,}44$) sont trop proches pour conclure facilement.

2.2.1 Quelle information sur une molécule un spectre infrarouge permet-il d'obtenir ?

Chaque bande d'absorption d'un spectre infrarouge est associée à un type de liaison ($\mathrm{O-H}$, $\mathrm{C-H}$, $\mathrm{C=O}$, $\mathrm{C-O}$…).

Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons de la molécule, donc sur ses groupes caractéristiques.

2.2.2 La spectroscopie infrarouge est-elle pertinente pour repérer un sirop contrefait à l'éthylène glycol ? Justifier.

Le glycérol et l'éthylène glycol contiennent exactement les mêmes types de liaisons : $\mathrm{O-H}$, $\mathrm{C-H}$, $\mathrm{C-O}$ et $\mathrm{C-C}$. Leurs spectres infrarouges présentent donc les mêmes bandes caractéristiques.

Non : la spectroscopie infrarouge n'est pas pertinente, les deux alcools ayant les mêmes liaisons et donc des spectres très semblables.

COMPRENDRE
L'infrarouge distingue des fonctions différentes (alcool, cétone, acide…), pas deux molécules de la même famille dont seule la chaîne carbonée change.

2.3.1 La RMN du proton permet-elle de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol ? Le spectre de la figure 1 est-il celui du glycérol ou de l'éthylène glycol ?

Le nombre de signaux d'un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents.

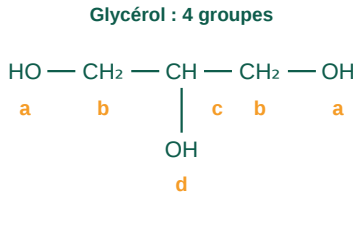
- Éthylène glycol $\mathrm{HO-CH_2-CH_2-OH}$ (molécule symétrique) : les quatre protons des deux $\mathrm{CH_2}$ sont équivalents, les deux protons des OH aussi, soit **2 signaux**.
- Glycérol : les deux $\mathrm{CH_2}$; le CH central ; les deux OH des extrémités ; le OH central, soit **4 signaux**.

Les deux spectres n'ont pas le même nombre de signaux : la RMN permet de distinguer les deux espèces. Le spectre de la figure 1 ne présente que deux signaux.

Oui, la RMN les distingue ; la figure 1 est le spectre de l'**éthylène glycol** (2 signaux, contre 4 pour le glycérol).

COMPRENDRE
Les deux $\mathrm{CH_2}$ de l'éthylène glycol sont voisins mais équivalents : ils ne se couplent pas, d'où un singulet et non un triplet.

COMPRENDRE
La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité de terminale ; la spectroscopie infrarouge, elle, y est toujours.



2.3.1 · Groupes de protons équivalents (une lettre par groupe)

2.3.2 Justifier que la RMN du proton est mal adaptée à l'analyse d'un mélange contenant un grand nombre d'espèces chimiques.

Dans un mélange, chaque espèce apporte ses propres signaux. Le spectre obtenu est la superposition de tous ces signaux, dont certains se recouvrent, et rien n'indique à quelle espèce appartient chacun d'eux.

Le spectre d'un sirop (nombreuses espèces) comporte trop de signaux superposés pour être attribués : il n'est pas exploitable.

3.1.1 Pourquoi les molécules du mélange doivent-elles être ionisées à l'entrée de la chambre d'accélération ?

Une molécule est électriquement neutre ($q = 0$) : elle ne subit aucune force électrique dans le champ $\vec{E}$. Une fois ionisée, elle porte la charge $q = e$ et subit la force $\vec{F} = q\,\vec{E}$.

Seule une particule chargée subit la force électrique $\vec{F} = q\,\vec{E}$: l'ionisation est indispensable pour que le champ accélère les particules.

3.1.2 En supposant la vitesse de l'ion nulle en A, montrer que sa vitesse en B est $v_B = \sqrt{\dfrac{2eU_{AB}}{m}}$.

Données utiles $E_C(B) - E_C(A) = W_{AB}(\vec{F})$; $\vec{E} \cdot \overrightarrow{AB} = U_{AB}$; $q = e$

La force électrique $\vec{F} = e\,\vec{E}$ est constante (champ uniforme), son travail entre A et B vaut :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \overrightarrow{AB} = e\,\vec{E} \cdot \overrightarrow{AB} = e\,U_{AB}$$

Comme $v_A = 0$, $E_C(A) = 0$ et la relation de l'énoncé devient :

$$\frac{1}{2}\,m\,v_B^2 - 0 = e\,U_{AB} \quad \text{soit} \quad v_B^2 = \frac{2\,e\,U_{AB}}{m}$$

$v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$, qui est bien l'expression attendue.

MÉTHODE
Théorème de l'énergie cinétique : 1) exprimer le travail de chaque force ; 2) écrire $\Delta E_C = \sum W$; 3) isoler la vitesse. Le poids, négligé ici, n'apparaît pas.

3.1.3 En déduire l'influence de la masse de l'ion sur sa vitesse et citer la phrase du texte d'introduction qui le justifie.

Dans $v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$, e et U_{AB} sont les mêmes pour tous les ions et m est au dénominateur : v_B diminue quand m augmente.

Plus l'ion est lourd, plus sa vitesse en B est faible, en accord avec le texte : « Les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande que les ions les plus lourds. »

PIÈGE
v_B n'est pas inversement proportionnelle à m mais à $\sqrt{m}$: un ion quatre fois plus lourd est seulement deux fois plus lent.

3.2.1 Montrer que la masse de l'ion s'exprime par $m = 2eU_{AB}\left(\dfrac{\Delta t}{d}\right)^2$.

Données utiles $v_B = \sqrt{\dfrac{2\,e\,U_{AB}}{m}}$ (3.1.2)

Dans le tube de vol, le mouvement est rectiligne uniforme : l'ion parcourt la distance d pendant Δt à la vitesse constante $v_B = \dfrac{d}{\Delta t}$.

En élevant au carré et en utilisant la question 3.1.2 :

$$\left(\frac{d}{\Delta t}\right)^2 = \frac{2\,e\,U_{AB}}{m}$$

$m = 2\,e\,U_{AB}\left(\dfrac{\Delta t}{d}\right)^2$, qui est bien l'expression attendue.

COMPRENDRE
m est proportionnelle à Δt^2 : mesurer un temps de vol revient à peser l'ion. C'est le principe de l'appareil.

3.2.2 Avec les réglages indiqués, le temps de vol mesuré pour un échantillon pur est de 6,56 µs. S'agit-il de glycérol ou d'éthylène glycol ?

Données utiles $U_{AB} = 25{,}0\ \text{kV}$; $d = 1{,}50\ \text{m}$; $\Delta t = 6{,}56\ \mu\text{s}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; $M = 92{,}1$ et $62{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse de l'ion (3.2.1), avec $U_{AB} = 25{,}0 \times 10^3\ \text{V}$ et $\Delta t = 6{,}56 \times 10^{-6}\ \text{s}$:

$$m = 2 \times 1{,}60 \times 10^{-19} \times 25{,}0 \times 10^3 \times \left(\frac{6{,}56 \times 10^{-6}}{1{,}50}\right)^2 = 1{,}53 \times 10^{-25}\ \text{kg}$$

La masse de l'électron arraché est négligeable : l'ion a pratiquement la masse de la molécule. Masse molaire correspondante :

$$M = m \times N_A = 1{,}53 \times 10^{-25} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 9{,}21 \times 10^{-2}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M = 92{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'échantillon est du **glycérol**.

PIÈGE
Conversions obligatoires : kV en V et µs en s. Le résultat sort en kilogrammes, donc M en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$: multiplier par 1000 avant de comparer au tableau.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : m et M sont donnés avec trois chiffres.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2 \times 1.60 \times 10^{-19} \times 25.0 \times 10^{3} \times \left(\frac{6.56 \times 10^{-6}}{1.50}\right)^{2}$
$\approx 1.530084 \times 10^{-25}$

$1.53 \times 10^{-25} \times 6.02 \times 10^{23}$
≈ 0.092106

3.2.3 L'appareil distingue deux espèces si leurs temps de vol diffèrent de plus de 20 ns. Permet-il de distinguer un sirop authentique de sa contrefaçon ?

Données utiles $M(\text{éthylène glycol}) = 62{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta t(\text{glycérol}) = 6{,}56\ \mu\text{s}$ (3.2.2) ; $U_{AB} = 25{,}0\ \text{kV}$; $d = 1{,}50\ \text{m}$

On calcule le temps de vol de l'ion issu de l'éthylène glycol. Avec $m = \frac{M}{N_A}$, la relation de 3.2.1 donne :

$$\Delta t = d\sqrt{\frac{M}{2\,N_A\,e\,U_{AB}}}$$

$$\Delta t = 1{,}50 \times \sqrt{\frac{62{,}1 \times 10^{-3}}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19} \times 25{,}0 \times 10^{3}}}$$

soit $\Delta t = 5{,}39 \times 10^{-6}\ \text{s} = 5{,}39\ \mu\text{s}$.

Écart avec le glycérol : $6{,}56 - 5{,}39 = 1{,}17\ \mu\text{s}$, soit $1{,}17 \times 10^{3}\ \text{ns}$.

L'écart de $1{,}17\ \mu\text{s}$ est très supérieur à $20\ \text{ns}$: la technique distingue le sirop authentique de sa contrefaçon.

PIÈGE
M doit être en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($62{,}1 \times 10^{-3}$).
Comparer ensuite dans la même unité : $1{,}17\ \mu\text{s}$ valent $1170\ \text{ns}$, pas $1{,}17\ \text{ns}$.

MÉTHODE
Autre voie plus rapide : Δt est proportionnel à $\sqrt{M}$, donc $\Delta t' = 6{,}56 \times \sqrt{62{,}1 \div 92{,}1} = 5{,}39\ \mu\text{s}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.50 \times \sqrt{\frac{62.1 \times 10^{-3}}{2 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 25.0 \times 10^{3}}}$
$\approx 5.386341 \times 10^{-6}$

$6.56 - 5.39$
≈ 1.17

Un son peut en masquer un autre

Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **5,5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Déterminer la hauteur du son joué par le piano à partir de son spectre, dont le fondamental a été supprimé. Expliquer le raisonnement.

Données utiles spectre du sujet : pics à $0{,}50$; $0{,}75$; $1{,}00$; $1{,}25$; $1{,}50$ et $1{,}75$ kHz

La hauteur d'un son musical est la fréquence f_1 de son fondamental. Les harmoniques ont des fréquences multiples entières de celle-ci : $f_n = n\,f_1$.

Sur le spectre, deux pics voisins sont toujours séparés de $0{,}25$ kHz, et chaque fréquence présente est un multiple entier de $0{,}25$ kHz :

$0{,}50 = 2 \times 0{,}25$; $0{,}75 = 3 \times 0{,}25$; … ; $1{,}75 = 7 \times 0{,}25$ (en kHz).

Les pics visibles sont donc les harmoniques de rangs 2 à 7 d'un fondamental absent, de fréquence $0{,}25$ kHz.

Hauteur du son : $f_1 = 0{,}25\ \text{kHz} = 250\ \text{Hz}$

PIÈGE
Répondre $0{,}50$ kHz parce que c'est le premier pic visible. Avec un fondamental de $0{,}50$ kHz, les pics à $0{,}75$, $1{,}25$ et $1{,}75$ kHz ne seraient pas des multiples entiers : ils n'existeraient pas.

COMPRENDRE
Hauteur, timbre et harmoniques ne figurent plus au programme de spécialité de Terminale : ces notions sont aujourd'hui traitées en Seconde et en enseignement scientifique de Première.

MÉTHODE
Fondamental absent ou douteux : mesurer l'écart entre deux harmoniques consécutifs. Cet écart est toujours égal à f_1.

2.1 Déterminer le niveau d'intensité sonore minimal pour qu'un son de fréquence 800 Hz soit audible en présence du son masquant (1 kHz, 55 dB).

On lit la figure 2, qui donne le seuil d'audibilité en présence du son masquant. À l'abscisse 800 Hz (deuxième graduation à gauche de 1000 Hz), la courbe a pour ordonnée environ 40 dB.

Le son de 800 Hz doit avoir un niveau d'au moins $L \approx 40$ dB pour être audible.

PIÈGE
L'axe des fréquences est logarithmique : entre 500 et 1000 Hz, les traits verticaux sont 600, 700, 800 et 900 Hz, de plus en plus serrés. 800 Hz n'est pas au milieu de l'intervalle.

COMPRENDRE
En environnement silencieux (figure 1), le seuil à 800 Hz est voisin de 0 à 5 dB : le son masquant le relève d'environ 35 dB.

2.2 En étudiant chaque pic du spectre de la figure 3, indiquer celui ou ceux qui seront éliminés par le codage MP3. Justifier.

Données utiles figure 3 : fréquence et niveau de chaque pic ; figure 2 : seuil d'audibilité en présence du son masquant

Un pic est inaudible, donc éliminé par le codage, si son niveau est inférieur au seuil d'audibilité lu sur la figure 2 à la même fréquence.

Le La3 a pour fondamental 440 Hz ; les pics sont à $0{,}44$; $0{,}88$; $1{,}32$ et $1{,}76$ kHz.

Pic (1), $0{,}44$ kHz : niveau ≈ 28 dB ; seuil ≈ 7 dB. $28 > 7$: audible, conservé.

Pic (2), $0{,}88$ kHz : niveau ≈ 35 dB ; seuil ≈ 50 dB. $35 < 50$: inaudible, masqué.

Pic (3), $1{,}32$ kHz : niveau ≈ 50 dB ; seuil ≈ 30 dB. $50 > 30$: audible, conservé.

Pic (4), $1{,}76$ kHz : niveau ≈ 35 dB ; seuil ≈ 13 dB. $35 > 13$: audible, conservé.

Seul le pic (2), proche de 1 kHz et de niveau inférieur au seuil, est éliminé par le codage MP3.

PIÈGE
Comparer les pics au son masquant (55 dB) : tous seraient alors éliminés. La comparaison se fait avec la courbe de seuil, fréquence par fréquence.

COMPRENDRE
Les lectures de seuil sont approximatives (échelle logarithmique, pente forte autour de 1 kHz), mais les écarts valent 15 dB ou plus : la conclusion ne dépend pas de la précision de lecture.

MÉTHODE
Présenter les quatre pics de la même façon : fréquence, niveau du pic, seuil, comparaison, conclusion. Un pic non traité fait perdre des points même s'il est conservé.

2.3 Proposer une définition du facteur de compression du format MP3, puis le déterminer pour une chanson de 3 minutes.

Données utiles débit binaire du CD : $D = 1{,}41 \times 10^6$ bit · s^{-1} ; $\Delta t = 3$ min ; taille du fichier MP3 : $N_{\text{MP3}} = 2{,}88 \times 10^6$ octets ; 1 octet = 8 bits

Définition : le facteur de compression est le rapport de la taille du fichier avant compression à sa taille après compression, les deux dans la même unité :

$$F = \frac{N_{\text{CD}}}{N_{\text{MP3}}}$$

Taille de l'enregistrement sur CD : $N_{\text{CD}} = D \times \Delta t$ avec $\Delta t = 3 \times 60 = 180$ s.

$N_{\text{CD}} = 1{,}41 \times 10^6 \times 180 = 2{,}54 \times 10^8$ bits

Taille du fichier MP3 : $N_{\text{MP3}} = 2{,}88 \times 10^6 \times 8 = 2{,}30 \times 10^7$ bits

$$F = \frac{1{,}41 \times 10^6 \times 180}{2{,}88 \times 10^6 \times 8} = 11{,}0$$

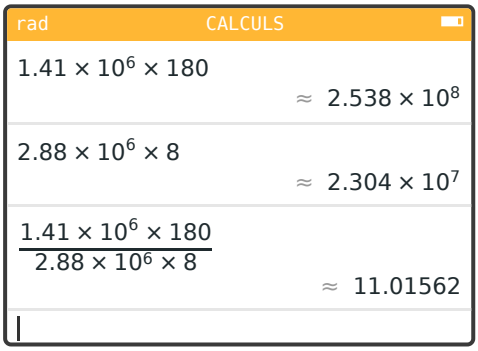
$F \approx 11$: le fichier MP3 est environ 11 fois moins volumineux que l'enregistrement du CD.

PIÈGE
Diviser des bits par des octets : on trouverait 88. Laisser la durée en minutes donnerait un facteur 60 fois trop petit.

COMPRENDRE
Le débit et la taille ont trois chiffres significatifs, mais la durée « 3 minutes » est moins précise : on annonce $F \approx 11$. Un facteur de compression est sans unité.

COMPRENDRE
Le débit binaire n'est plus au programme de spécialité de Terminale. La relation $N = D \times \Delta t$ reste une simple proportionnalité.

À LA CALCULATRICE



2.4.1 L'orateur parle plus fort sans se rapprocher : le niveau d'intensité sonore est de 70 dB là où se trouve l'auditeur. Déterminer s'il perçoit le son.

Données utiles niveau minimal audible de la parole en présence du train : $L_{\text{min}} = 60$ dB, quelle que soit la fréquence

Le niveau reçu par l'auditeur est $L = 70$ dB, supérieur au seuil d'audibilité en présence du train : $70 \text{ dB} > 60 \text{ dB}$.

L'auditeur perçoit la parole de l'orateur malgré le passage du train.

COMPRENDRE
Le bruit du train joue le rôle du son masquant de la figure 2, mais son seuil est le même à toutes les fréquences : une seule comparaison suffit.

2.4.2 L'orateur ne parle pas plus fort mais se rapproche : à quelle distance de l'auditeur doit-il se placer pour être audible ? Justifier les étapes du raisonnement.

Données utiles à $d_1 = 1$ m : $L_1 = 50$ dB ; seuil en présence du train : $L_2 = 60$ dB ; $I = \dfrac{k}{d^2}$; $I_0 = 1{,}0 \times 10^{-12}$ W · m^{-2}

L'orateur est entendu si le niveau reçu atteint $L_2 = 60$ dB. On cherche la distance d_2 correspondante, la source (isotrope) émettant comme avant : k est inchangée.

Intensités sonores, avec $L = 10 \log \dfrac{I}{I_0}$, soit $I = I_0 \times 10^{L/10}$:

$I_1 = 1{,}0 \times 10^{-12} \times 10^{5{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-7}$ W · m^{-2} à $d_1 = 1$ m

$I_2 = 1{,}0 \times 10^{-12} \times 10^{6{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-6}$ W · m^{-2} à d_2

Comme $k = I_1 d_1^2 = I_2 d_2^2$:

$$d_2 = d_1 \sqrt{\frac{I_1}{I_2}} = 1 \times \sqrt{\frac{1{,}0 \times 10^{-7}}{1{,}0 \times 10^{-6}}} = 0{,}32 \text{ m}$$

Plus près, l'intensité reçue est encore plus grande.

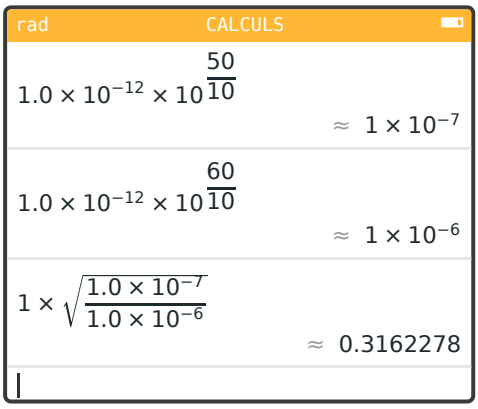
L'orateur doit se placer à $d_2 = 0{,}32$ m de l'auditeur, ou plus près, soit environ 30 cm.

PIÈGE
Oublier la racine carrée : I varie en $1/d^2$, donc une intensité 10 fois plus grande demande une distance $\sqrt{10} \approx 3{,}2$ fois plus petite, et non 10 fois plus petite.

COMPRENDRE
Résultat cohérent : $d_2 < d_1$, il faut bien se rapprocher. Gagner 10 dB revient à multiplier l'intensité par 10 ; diviser la distance par 2 ne ferait gagner que 6 dB.

MÉTHODE
Plus rapide : $L_2 - L_1 = 10 \log \dfrac{I_2}{I_1} = 20 \log \dfrac{d_1}{d_2}$, d'où $d_2 = d_1 \times 10^{(L_1 - L_2)/20}$. La valeur de I_0 n'intervient pas.

À LA CALCULATRICE



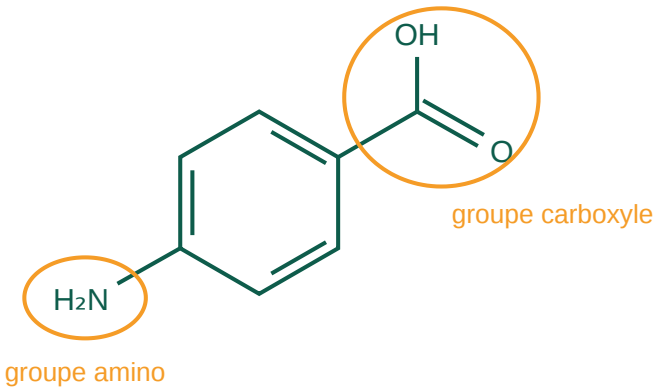
En cas d'exposition au soleil

Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Justifier, à partir de sa formule topologique, que l'acide 4-aminobenzoïque appartient à la famille des acides aminés.

La molécule porte à la fois un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (fonction acide carboxylique) et un groupe amino $-\mathrm{NH_2}$ (fonction amine), fixés de part et d'autre du cycle.

Deux groupes caractéristiques, carboxyle et amino : c'est un acide aminé.



1.1 · Acide 4-aminobenzoïque : les deux groupes caractéristiques à entourer

PIÈGE
Citer un seul des deux groupes, ou confondre amine ($-\mathrm{NH_2}$ lié à un carbone ordinaire) et amide ($-\mathrm{NH_2}$ lié à un $\mathrm{C{=}O}$).

COMPRENDRE
La famille des acides aminés n'est plus exigible dans le programme actuel de spécialité ; savoir reconnaître les groupes carboxyle et amino sur une formule topologique reste attendu.

1.2 Estimer la masse minimale d'acide 4-aminobenzoïque nécessaire pour former 1,0 g de benzocaïne.

Données utiles $M(\text{benzocaïne}) = 165\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rendement $\eta \approx 60\,\%$; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0$; $M(\mathrm{N}) = 14{,}0$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On note A l'acide 4-aminobenzoïque, de formule brute $\mathrm{C_7H_7NO_2}$, et B la benzocaïne.

$M(A) = 7\times 12{,}0 + 7\times 1{,}0 + 14{,}0 + 2\times 16{,}0 = 137\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantité de benzocaïne à obtenir : $n(B) = \dfrac{m(B)}{M(B)} = \dfrac{1{,}0}{165} = 6{,}1\times 10^{-3}\ \text{mol}$

D'après l'équation, une mole de A donne au plus une mole de B : $n(B)_{\max} = n(A)$, l'éthanol étant en excès. Le rendement vaut $\eta = \dfrac{n(B)}{n(B)_{\max}} = \dfrac{n(B)}{n(A)}$, donc $n(A) = \dfrac{n(B)}{\eta}$.

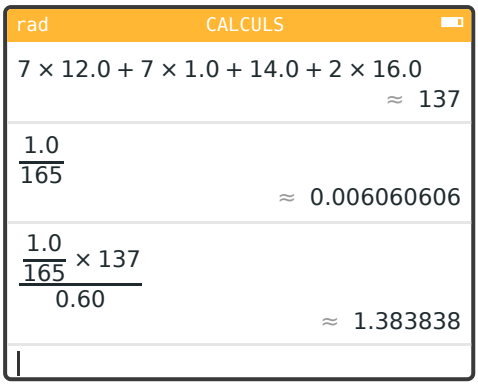
$$m(A) = \frac{m(B)}{M(B)} \times \frac{M(A)}{\eta} = \frac{1{,}0}{165} \times \frac{137}{0{,}60} = 1{,}4\ \text{g}$$

$m(A) \approx 1{,}4\ \text{g}$

PIÈGE
Oublier le rendement donne 0,83 g, et multiplier par 0,60 au lieu de diviser donne 0,50 g. Il faut plus de réactif que la quantité théorique, puisque 40 % ne sont pas transformés.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse 1,0 g et le rendement 60 %. Vérification rapide de $M(A)$: passer de B à A revient à remplacer $\mathrm{C_2H_5}$ par H, soit $165 - 28 = 137$.

À LA CALCULATRICE



1.3 Préciser, en justifiant, si le rendement de la synthèse serait modifié par l'ajout d'une plus grande quantité d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est un catalyseur : il accélère la réaction sans figurer dans son équation, et il ne change pas la composition du système à l'état final. La transformation, limitée (double flèche), atteint le même état d'équilibre, simplement plus vite.

Le rendement n'est pas modifié ; seule la durée de la synthèse diminue.

COMPRENDRE
Pour augmenter le rendement d'une estérification, il faut agir sur l'état final : mettre un réactif en excès (ici l'éthanol) ou éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

2 Présenter un bilan des performances de la crème solaire (protection contre les différents UV, durée de conservation après ouverture), puis proposer des pistes d'amélioration.

Données utiles figure 1 (spectre du filtre) ; figure 2 (droite $A = f(c)$ à 360 nm) ; figure 3 (absorption atmosphérique) ; absorbances de 0 à 15 mois ; pourcentage initial 3,0 % ; seuil d'efficacité 2,5 %

Protection contre les UV. D'après la figure 3, l'atmosphère arrête tous les UV-c, 95 % des UV-b et seulement 5 % des UV-a : au sol arrivent surtout des UV-a (315 à 400 nm) et un peu d'UV-b (280 à 315 nm).

Le spectre de la figure 1 présente une large bande entre 310 et 390 nm environ, avec un maximum vers 355-360 nm ($A \approx 0{,}67$) : le filtre absorbe bien la plupart des UV-a. En revanche l'absorbance reste faible (environ 0,15) en dessous de 305 nm et devient presque nulle au-delà de 390 nm : la crème protège mal des UV-b restants et des UV-a les plus proches du visible.

Durée de conservation. La figure 2 est une droite passant par l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration massique du filtre (loi de Beer-Lambert). Les solutions étant toutes préparées avec 0,2 g de crème par litre, l'absorbance est proportionnelle au pourcentage massique p en principe actif. À l'ouverture, $A_0 = 0{,}52$ pour $p_0 = 3{,}0\,\%$, donc :

$$p(t) = p_0 \times \frac{A(t)}{A_0}$$

À 3 mois : 3,0 % ; à 6 mois : 2,9 % ; à 9 mois : $3{,}0 \times \dfrac{0{,}43}{0{,}52} = 2{,}5\,\%$; à 12 mois : 2,0 % ; à 15 mois : 1,4 %.

Le pourcentage est stable pendant 6 mois, puis il chute et atteint le seuil de 2,5 % à 9 mois : au-delà, la crème n'est plus efficace.

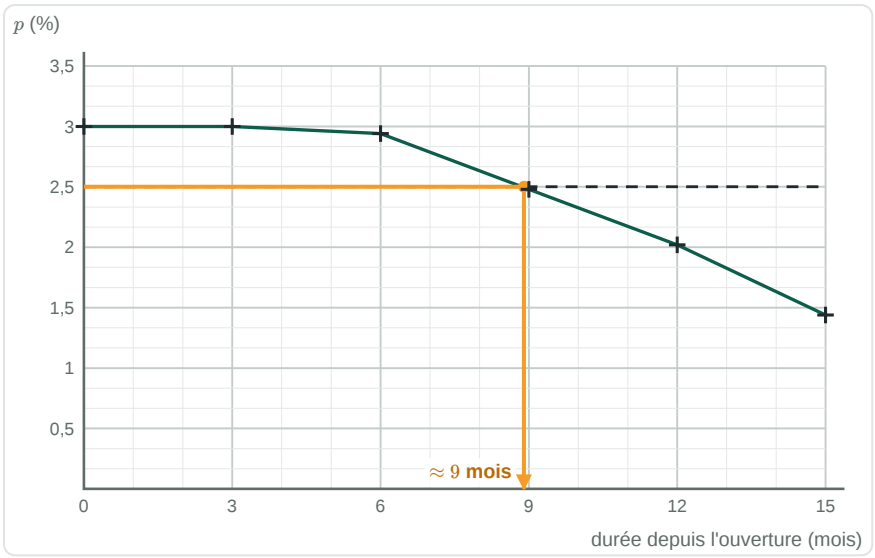
Pistes d'amélioration. Associer au filtre d'autres espèces absorbant les UV-b et les UV-a proches de 400 nm ; augmenter le pourcentage initial en principe actif pour rester plus longtemps au-dessus du seuil ; ralentir la dégradation en conservant la crème au frais, tube bien fermé.

La crème protège bien des UV-a (310 à 390 nm), mal des UV-b, et reste efficace environ 9 mois après ouverture.

PIÈGE
Raisonner sur l'absorbance seule sans la relier au pourcentage massique : c'est la proportionnalité de la figure 2 qui autorise à comparer au seuil de 2,5 %.

COMPRENDRE
Vérification par la figure 2 : 0,2 g de crème à 3,0 % dans 1 L donne $c = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, et la droite indique bien $A \approx 0{,}52$. Le seuil de 2,5 % correspond à $A \approx 0{,}43$.

MÉTHODE
Synthèse de documents : traiter chaque point demandé dans un paragraphe, citer la figure utilisée, donner une valeur lue ou calculée, puis conclure. Les pistes d'amélioration doivent répondre aux faiblesses constatées.



2 · Pourcentage massique en principe actif calculé à partir des absorbances ; en tirets, le seuil d'efficacité

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.0 \times 0.51}{0.52} \approx 2.942308$

$\frac{3.0 \times 0.43}{0.52} \approx 2.480769$

$\frac{3.0 \times 0.35}{0.52} \approx 2.019231$

$\frac{3.0 \times 0.25}{0.52} \approx 1.442308$

Spécialité : Des récifs coralliens artificiels

Bac S 2016 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Calculer la quantité de matière d'électrons, en moles, nécessaire à l'obtention d'une masse $m = 1{,}0$ g de carbonate de calcium.

Données utiles $M(\mathrm{CaCO_3}) = 100{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; (1) $2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2} + 2\,\mathrm{HO^-}$; (2) $\mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{HO^-} \longrightarrow \mathrm{CaCO_3} + \mathrm{H_2O}$

Réaction (2) : la formation d'une mole de $\mathrm{CaCO_3}$ consomme deux moles d'ions $\mathrm{HO^-}$, donc $n(\mathrm{HO^-}) = 2\,n(\mathrm{CaCO_3})$.

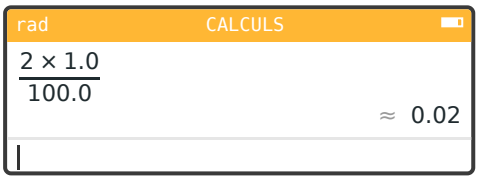
Demi-équation (1) : deux moles d'électrons échangées produisent deux moles d'ions $\mathrm{HO^-}$, donc $n(\mathrm{e^-}) = n(\mathrm{HO^-})$.

On en déduit :

$$n(\mathrm{e^-}) = 2\,n(\mathrm{CaCO_3}) = \frac{2\,m}{M(\mathrm{CaCO_3})} = \frac{2 \times 1{,}0}{100{,}0}$$

$$\boxed{n(\mathrm{e^-}) = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Écrire $n(\mathrm{e^-}) = n(\mathrm{CaCO_3})$ en ne lisant que la demi-équation (1). Le facteur 2 vient de la réaction (2), pas de la (1).

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme la masse $m = 1{,}0$ g, donnée la moins précise. Les ions $\mathrm{HO^-}$ font le lien : ils sont produits à la cathode par (1), puis consommés par (2).

2 Calculer la durée d'électrolyse nécessaire à la réalisation d'un dépôt de carbonate de calcium de 2 mm d'épaisseur sur une surface métallique de 4 m². Commenter la valeur obtenue, le squelette du corail étant supposé fait uniquement de carbonate de calcium.

Données utiles $e = 2$ mm ; $S = 4\ \text{m}^2$; $\rho = 2{,}9 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $I = 10$ A ; charge d'une mole d'électrons : $F = 9{,}65 \times 10^4$ C ; $Q = I \times \Delta t$; $n(\text{e}^-) = 2\,n(\text{CaCO}_3)$ (Q1) ; croissance naturelle : 2 mm par an

Masse du dépôt. Volume : $V = e \times S = 2 \times 10^{-3} \times 4 = 8 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$.

$m = \rho \times V = 2{,}9 \times 10^3 \times 8 \times 10^{-3} = 23{,}2\ \text{kg}$

Quantité d'électrons. D'après la question 1 :

$$n(\text{e}^-) = \frac{2\,m}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{2 \times 23{,}2 \times 10^3}{100{,}0} = 464\ \text{mol}$$

Charge électrique. $Q = n(\text{e}^-) \times F = 464 \times 9{,}65 \times 10^4 = 4{,}48 \times 10^7$ C

Durée. Comme $Q = I \times \Delta t$:

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{2\,\rho\,e\,S\,F}{M(\text{CaCO}_3)\,I} = \frac{4{,}48 \times 10^7}{10} = 4{,}5 \times 10^6\ \text{s}$$

En jours : $\Delta t = \dfrac{4{,}48 \times 10^6}{24 \times 3600} \approx 52$ jours.

Commentaire. Naturellement, le corail met un an pour former 2 mm de squelette. L'électrolyse dépose la même épaisseur en 52 jours, soit $\dfrac{365}{52} \approx 7$ fois plus vite. Le texte annonce une croissance 3 à 5 fois plus rapide : l'ordre de grandeur est le même. La valeur calculée est une durée minimale, car une partie des ions HO^- produits ne sert pas à former CaCO_3 (autres précipitations négligées, ions dispersés dans l'eau).

$\Delta t \approx 4{,}5 \times 10^6$ s, soit environ 52 jours : dépôt environ 7 fois plus rapide que la croissance naturelle.

PIÈGE
Unités : l'épaisseur en mètres (2×10^{-3} m) et la masse convertie en grammes avant de diviser par M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sans cette conversion, la durée est mille fois trop petite.

COMPRENDRE
La tension de 3,0 V ne sert pas ici : seule l'intensité fixe la charge qui circule. Les données e et S n'ayant qu'un chiffre significatif, le résultat est un ordre de grandeur.

MÉTHODE
Enchaîner du dépôt vers la durée : volume, masse, quantité de CaCO_3, quantité d'électrons, charge, durée. Garder les valeurs intermédiaires non arrondies dans la calculatrice et n'arrondir qu'à la fin.

À LA CALCULATRICE

