Corrigé complet — Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**Synthèse verte du phénol** Chimie verte · Économie d'atomes · Équation bilan d'une synthèse en plusieurs étapes · Formules topologiques et formules brutes · Masse molaire · Catalyse	5 pts	50 min	4 questions	p. 2
Ex 2	**Casque audio à réduction de bruit** Niveau d'intensité sonore · Interférences d'ondes sonores · Intervalle de confiance · Échantillonnage et quantification · Condition de Shannon · Lecture de spectres	10 pts	1 h 40	12 questions	p. 5
Ex 3	**Autour de l'odeur de rhum** Synthèse d'un ester · Rendement d'une synthèse · Catalyseur et facteurs cinétiques · État d'équilibre et son déplacement · Chauffage à reflux et distillation · Synthèse de documents	5 pts	50 min	1 questions	p. 10
Ex 4	**Spécialité : Photocatalyse et nanoparticules de dioxyde de titane** Énergie d'un photon · Niveaux d'énergie quantifiés · Spectre solaire et ultraviolets · Catalyse · Suivi spectrophotométrique · Loi de Beer-Lambert	5 pts	50 min	4 questions	p. 12

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.

Synthèse verte du phénol

Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Quelle valeur maximale l'économie d'atomes EA peut-elle atteindre ? Justifier simplement.

Au cours d'une transformation chimique, la masse se conserve : la somme des masses molaires des réactifs, pondérées par les nombres stœchiométriques, est égale à celle de tous les produits.

Les produits désirés ne sont qu'une partie (au mieux la totalité) des produits formés, donc le numérateur de EA ne peut pas dépasser son dénominateur.

La valeur maximale est atteinte quand tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le produit recherché : la synthèse ne forme alors aucun sous-produit.

$EA_{\max} = 1$, soit $100\ \%$: aucun déchet n'est formé.

PIÈGE
Confondre économie d'atomes et rendement. Un rendement de $100\ \%$ n'empêche pas la formation de sous-produits : EA ne dépend que de l'équation de la réaction, pas des quantités réellement obtenues.

COMPRENDRE
La chimie verte et l'économie d'atomes ne figurent plus au programme actuel de spécialité. L'exercice reste un bon entraînement : formules topologiques, équation bilan, masses molaires, catalyse.

2 Écrire l'équation de la réaction qui modélise la synthèse du phénol pour chacun des deux procédés.

Données utiles Formules brutes lues sur les formules topologiques : benzène C_6H_6 ; propène C_3H_6 ; cumène C_9H_{12} ; hydroperoxyde de cumène $C_9H_{12}O_2$; phénol C_6H_6O ; propanone C_3H_6O ; acide éthanoïque $C_2H_4O_2$; éthanoate de phényle $C_8H_8O_2$

Procédé n°1. Les trois étapes s'écrivent :

$C_6H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_9H_{12}$

$C_9H_{12} + O_2 \longrightarrow C_9H_{12}O_2$

$C_9H_{12}O_2 \longrightarrow C_6H_6O + C_3H_6O$

Le cumène et l'hydroperoxyde, formés puis entièrement consommés, disparaissent de la somme des trois équations :

$$C_6H_6 + C_3H_6 + O_2 \longrightarrow C_6H_6O + C_3H_6O$$

Procédé n°2. Les deux étapes s'écrivent :

$2\,C_6H_6 + O_2 + 2\,C_2H_4O_2 \longrightarrow 2\,C_8H_8O_2 + 2\,H_2O$

$2\,C_8H_8O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,C_2H_4O_2 + 2\,C_6H_6O$

L'ester et l'eau sont formés puis consommés ; l'acide éthanoïque, consommé puis régénéré en même quantité, se simplifie aussi :

$$2\,C_6H_6 + O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_6O$$

Procédé n°1 : $C_6H_6 + C_3H_6 + O_2 \longrightarrow C_6H_6O + C_3H_6O$; procédé n°2 : $2\,C_6H_6 + O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_6O$

PIÈGE
Dans une formule topologique, chaque sommet est un carbone qui porte assez d'hydrogènes pour avoir quatre liaisons. Le carbone du cycle lié à un substituant n'en porte aucun : le cumène est C_9H_{12}.

MÉTHODE
Équation d'une synthèse en plusieurs étapes : écrire chaque étape en formules brutes, additionner membre à membre, simplifier les espèces présentes des deux côtés, puis vérifier la conservation de C, H et O.

3 Calculer la valeur de l'économie d'atomes pour le procédé n°1, le phénol étant la seule espèce chimique désirée.

Données utiles $M(\mathrm{C}) = 12{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; équation du procédé n°1 (Q2)

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 et le seul produit désiré est le phénol :

$$EA = \frac{M(\mathrm{C_6H_6O})}{M(\mathrm{C_6H_6}) + M(\mathrm{C_3H_6}) + M(\mathrm{O_2})}$$

Masses molaires, en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$:

$M(\mathrm{C_6H_6O}) = 6 \times 12{,}0 + 6 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 94{,}0$

$M(\mathrm{C_6H_6}) = 6 \times 12{,}0 + 6 \times 1{,}0 = 78{,}0$

$M(\mathrm{C_3H_6}) = 3 \times 12{,}0 + 6 \times 1{,}0 = 42{,}0$

$M(\mathrm{O_2}) = 2 \times 16{,}0 = 32{,}0$

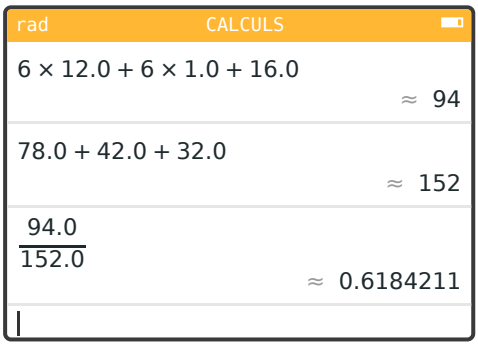
$$EA = \frac{94{,}0}{78{,}0 + 42{,}0 + 32{,}0} = \frac{94{,}0}{152{,}0} = 0{,}618$$

$EA_1 = 0{,}618$, soit $61{,}8\ \%$

PIÈGE
Oublier le dioxygène au dénominateur, ou placer la propanone au numérateur alors que l'énoncé impose le phénol comme seul produit désiré.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme $94{,}0$. EA est un rapport de masses molaires, donc sans unité. Les $38{,}2\ \%$ restants de la masse des réactifs se retrouvent dans la propanone.

À LA CALCULATRICE



4 Indiquer, en le justifiant précisément, le procédé le plus performant au regard des principes de la chimie verte. De quelles autres informations faudrait-il disposer pour compléter la réponse ?

Données utiles $EA_1 = 0{,}618$ (Q3) ; équations des deux procédés (Q2) ; pictogrammes et origine du propène et de la propanone ; conditions opératoires du document 3

Économie d'atomes. Pour le procédé n°2, le phénol est l'unique produit de l'équation bilan :

$$EA_2 = \frac{2\,M(\mathrm{C_6H_6O})}{2\,M(\mathrm{C_6H_6}) + M(\mathrm{O_2})} = \frac{2 \times 94{,}0}{2 \times 78{,}0 + 32{,}0} = \frac{188{,}0}{188{,}0} = 1$$

$EA_2 > EA_1$: le procédé n°2 atteint la valeur maximale et ne forme aucun déchet, alors que le procédé n°1 forme une mole de propanone par mole de phénol.

Sécurité, matières premières. Le procédé n°1 utilise du propène (inflammable, gaz sous pression, issu du pétrole donc non renouvelable) et produit de la propanone (inflammable, irritante). Il emploie aussi des milieux acides et basiques. Le procédé n°2 n'utilise, outre le benzène commun aux deux, que l'air et de l'acide éthanoïque régénéré.

Catalyse. Les deux procédés sont catalysés. Le procédé n°2 compte deux étapes au lieu de trois.

Énergie. C'est le point faible du procédé n°2 : $200\ ^\circ\mathrm{C}$ puis $600\ ^\circ\mathrm{C}$, contre $190\ ^\circ\mathrm{C}$, $110\ ^\circ\mathrm{C}$ et $50\ ^\circ\mathrm{C}$ pour le procédé n°1, qui demande en revanche des pressions élevées (34 bar, puis 5 à 10 bar).

Nuance. La propanone est un solvant très utilisé : si elle est valorisée, elle n'est plus un déchet et EA_1 vaut alors 1.

Informations manquantes : rendement et durée de chaque étape ; énergie réellement consommée ; toxicité du benzène, des intermédiaires et des catalyseurs, et possibilité de recycler ces derniers ; solvants et méthodes de purification du phénol ; coûts.

Le procédé n°2 paraît le plus performant : $EA_2 = 1$ contre $EA_1 = 0{,}618$, réactifs moins dangereux, pas de sous-produit ; son besoin en énergie est toutefois plus élevé.

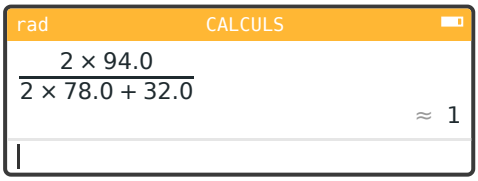
PIÈGE

Conclure sur la seule économie d'atomes. La question demande une justification précise : il faut exploiter les pictogrammes, les températures et l'origine pétrolière du propène, puis répondre à la seconde partie de la question.

MÉTHODE

Pour comparer deux procédés, parcourir les principes du document 1 un par un (déchets, économie d'atomes, risques, matières premières, catalyse, énergie) et citer pour chacun une donnée précise de l'énoncé.

À LA CALCULATRICE



Casque audio à réduction de bruit

Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1 La « réponse en fréquence » du casque est-elle adaptée à l'audition humaine ?

Données utiles document 1 : réponse en fréquence 10 – 25 000 Hz

L'oreille humaine perçoit les sons dont la fréquence est comprise entre 20 Hz et 20 kHz environ.

Le casque restitue les sons de 10 Hz à 25 kHz : cet intervalle contient tout le domaine audible.

Oui : le domaine audible (20 Hz – 20 kHz) est entièrement inclus dans la réponse en fréquence du casque (10 Hz – 25 kHz).

PIÈGE
Répondre « oui » sans citer les bornes du domaine audible. Ce sont elles, connaissance de cours, qui justifient la réponse.

2.1 Identifier approximativement les domaines de fréquence pour lesquels seules les oreillettes sont efficaces, seul le dispositif actif est efficace, les deux dispositifs participent à la réduction du bruit.

On note L_1, L_2 et L_3 les niveaux d'intensité sonore des cas n°1, n°2 et n°3.

- Les oreillettes atténuent le bruit quand $L_2 < L_1$: c'est le cas au-delà de 170 Hz environ.
- Le dispositif actif atténue le bruit quand $L_3 < L_2$: c'est le cas en dessous de 700 Hz environ.

De 50 Hz à 170 Hz environ : $L_2 \approx L_1$ et $L_3 < L_1$. Seul le dispositif actif est efficace.

De 170 Hz à 700 Hz environ : $L_2 < L_1$ et $L_3 < L_2$. Les deux dispositifs participent à la réduction.

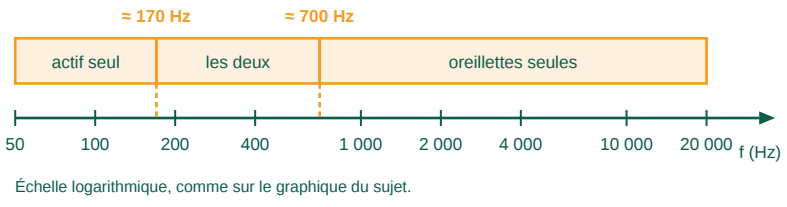
De 700 Hz à 20 kHz environ : $L_2 < L_1$ mais $L_3 \geqslant L_2$. Seules les oreillettes sont efficaces.

Dispositif actif seul : 50 Hz – 170 Hz ; les deux : 170 Hz – 700 Hz ; oreillettes seules : 700 Hz – 20 kHz (valeurs approchées).

PIÈGE
L'axe des fréquences est logarithmique : après 100 Hz, les traits verticaux valent 200, 300, 400 Hz… et après 1 000 Hz, 2 000, 3 000 Hz… Une lecture « à la règle » entre deux traits donne une fréquence fausse.

COMPRENDRE
Entre 700 Hz et 3 kHz environ, la courbe du cas 3 passe même au-dessus de celle du cas 2 : le dispositif actif ajoute un peu de bruit au lieu d'en retirer.

MÉTHODE
Traduire chaque phrase en comparaison de courbes : écart entre les cas 1 et 2 pour l'effet des oreillettes, écart entre les cas 2 et 3 pour l'effet du dispositif actif. Les frontières sont les points où deux courbes se séparent ou se croisent.



Échelle logarithmique, comme sur le graphique du sujet.

2.1 · Les trois domaines de fréquence lus sur le graphique

2.2 Les mesures sont-elles conformes à la performance de réduction de bruit annoncée dans la notice ? Justifier.

Données utiles document 1 : fonction réduction de bruit active « jusqu'à 20 dB »

La réduction due au seul dispositif actif est l'écart $L_2 - L_3$ entre les courbes des cas n°2 et n°3.

Cet écart est le plus grand vers 200 Hz : $L_2 \approx 69$ dB et $L_3 \approx 47$ dB, soit $L_2 - L_3 \approx 22$ dB.

Aux autres fréquences l'écart est plus faible : environ 10 dB à 50 Hz, 16 dB à 100 Hz, nul vers 700 Hz.

Oui : la réduction active atteint environ 20 dB vers 200 Hz, ce qui correspond au « jusqu'à 20 dB » de la notice. C'est une valeur maximale, pas la réduction obtenue à toutes les fréquences.

COMPRENDRE
« Jusqu'à 20 dB » annonce un maximum. Une lecture à 1 ou 2 dB près sur ce graphique suffit : 22 dB lus et 20 dB annoncés sont compatibles.

2.3 Exploiter les trois graphes pour prévoir dans lequel des deux environnements sonores (train Corail ou discussion) le dispositif actif intervient le plus efficacement. Justifier.

Données utiles dispositif actif efficace de 50 Hz à 700 Hz environ, surtout vers 200 Hz (Q2.1 et Q2.2)

Train Corail (document 2) : les amplitudes les plus fortes se situent entre 50 Hz et 400 Hz environ, avec un maximum vers 200 Hz. C'est exactement le domaine où le dispositif actif réduit le plus le bruit (10 à 22 dB).

Discussion (document 3) : le maximum se situe vers 600 – 700 Hz et une part importante du spectre s'étend de 700 Hz à 3 kHz, domaine où le dispositif actif n'apporte plus rien.

Le dispositif actif est le plus efficace dans le train Corail, dont le bruit est surtout formé de basses fréquences (autour de 200 Hz).

MÉTHODE
Pour « exploiter des graphes », superposer mentalement les domaines : où le bruit est-il intense (spectre), où le dispositif agit-il (courbes de niveau). L'efficacité est grande si les deux domaines coïncident.

3.1 Les intervalles de confiance des niveaux d'intensité sonore mesurés dans les expériences 1, 2 et 3 permettent-ils de conclure que les valeurs sont significativement différentes ? Justifier.

Données utiles $L_1 = 53 \pm 1$ dB ; $L_2 = 56 \pm 1$ dB ; $L_3 = 44 \pm 1$ dB (niveau de confiance 95 %)

Intervalles de confiance :

- expérience 1 : $52 \text{ dB} \leqslant L \leqslant 54 \text{ dB}$;
- expérience 2 : $55 \text{ dB} \leqslant L \leqslant 57 \text{ dB}$;
- expérience 3 : $43 \text{ dB} \leqslant L \leqslant 45 \text{ dB}$.

Ces trois intervalles n'ont aucune valeur commune.

Oui : les intervalles $[43; 45]$, $[52; 54]$ et $[55; 57]$ (en dB) ne se recouvrent pas, les trois valeurs mesurées sont significativement différentes.

MÉTHODE
Deux mesures sont jugées différentes si leurs intervalles de confiance sont disjoints. S'ils se chevauchent, on ne peut pas conclure à une différence.

3.2 Pour quelle expérience l'intensité I du son est-elle la somme des intensités des sons issus de chaque enceinte prise séparément ? Justifier par un calcul.

Données utiles $L_A = L_B = 50$ dB

Le niveau d'intensité sonore est $L = 10\log\left(\dfrac{I}{I_0}\right)$.

Les deux enceintes donnent le même niveau, donc la même intensité : $I_A = I_B$. Si les intensités s'ajoutent, $I = I_A + I_B = 2\,I_A$ et

$$L = 10\log\left(\frac{2\,I_A}{I_0}\right) = 10\log\left(\frac{I_A}{I_0}\right) + 10\log 2 = L_A + 10\log 2$$

$$L = 50 + 3{,}0 = 53 \text{ dB}$$

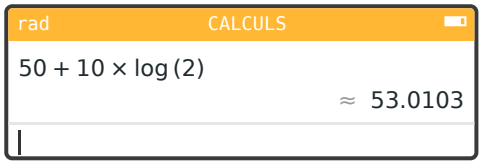
Cette valeur est celle mesurée dans l'expérience 1 (53 ± 1 dB) ; elle est hors des intervalles des expériences 2 et 3.

$L = L_A + 10\log 2 = 53$ dB : les intensités s'ajoutent dans l'expérience 1.

PIÈGE
Ajouter les niveaux : $50 + 50 = 100$ dB est faux. Ce sont les intensités I (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) qui s'additionnent, jamais les niveaux en décibels.

COMPRENDRE
Doubler l'intensité ajoute toujours 3 dB, quelle que soit la valeur de départ. Le calcul se fait sans connaître I_0. Résultat donné à l'unité, comme les niveaux du tableau.

À LA CALCULATRICE



3.3.1 Par comparaison avec les ondes électromagnétiques monochromatiques, indiquer quel phénomène physique explique la variation du niveau d'intensité sonore d'une expérience à l'autre, en justifiant l'évolution observée.

Données utiles $L = 53$ dB si les intensités s'ajoutent (Q3.2)

Le phénomène est celui des **interférences**. Comme pour la lumière, il s'observe quand deux ondes de même fréquence, de déphasage constant, se superposent.

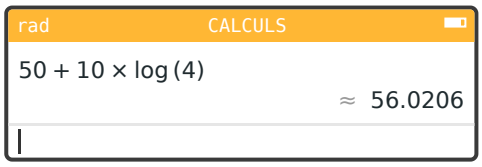
- Expérience 1 : $f_A \neq f_B$. Il n'y a pas d'interférences stables, les intensités s'ajoutent simplement : $L = 53$ dB.
- Expérience 2 : même fréquence, signaux en phase. Face aux enceintes accolées, les deux ondes parcourent la même distance et arrivent en phase : les interférences sont **constructives**, l'amplitude résultante est maximale et $L = 56$ dB > 53 dB.
- Expérience 3 : même fréquence, signaux en opposition de phase. Les ondes arrivent en opposition de phase : les interférences sont **destructives**, l'amplitude résultante est minimale et $L = 44$ dB < 53 dB.

Interférences entre deux ondes sonores de même fréquence : constructives en phase (56 dB), destructives en opposition de phase (44 dB).

PIÈGE
Citer les interférences sans condition. Il faut préciser : même fréquence (expériences 2 et 3 seulement), puis lier l'état de phase au caractère constructif ou destructif.

COMPRENDRE
En phase, l'amplitude double, donc l'intensité est multipliée par 4 : $L = 50 + 10\log 4 = 56$ dB, valeur mesurée. En opposition parfaite le son devrait s'annuler ; les 44 dB restants viennent des imperfections (enceintes non confondues, réflexions).

À LA CALCULATRICE



3.3.2 Quelle expérience modélise le dispositif actif de réduction de bruit ? Justifier.

Le dispositif actif doit diminuer le niveau d'intensité sonore du bruit. Seule l'expérience 3 donne un niveau (44 dB) inférieur à celui du bruit seul (50 dB).

Le signal anti-bruit a donc la même fréquence que le bruit et il est émis en opposition de phase avec lui : les deux ondes interfèrent de façon destructive.

L'expérience 3 : un signal anti-bruit de même fréquence que le bruit, en opposition de phase, produit des interférences destructives (44 dB au lieu de 50 dB).

COMPRENDRE
La comparaison utile se fait avec le bruit seul (50 dB) : dans les expériences 1 et 2, ajouter un second son augmente le niveau, le « remède » aggrave le bruit.

4.1 À l'aide des graphiques du document 5, calculer la fréquence d'échantillonnage f_e et estimer la valeur du pas p de la quantification.

Fréquence d'échantillonnage. Sur le second graphique, on compte 10 échantillons (10 points) entre 0,005 s et 0,010 s. La période d'échantillonnage est

$$T_e = \frac{0{,}010 - 0{,}005}{10} = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ s}$$

$$f_e = \frac{1}{T_e} = \frac{1}{5{,}0 \times 10^{-4}} = 2{,}0 \times 10^{3} \text{ Hz}$$

Pas de quantification. C'est le plus petit écart entre deux valeurs de la tension numérisée. Les paliers les plus proches sont séparés d'un peu moins d'une petite division verticale (0,01 V) ; de 0,00 V à environ 0,03 V on compte 4 pas, soit $p \approx 0{,}008$ V.

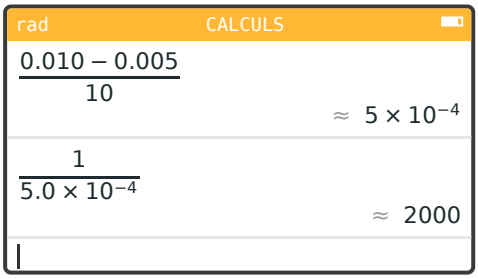
$f_e = 2{,}0 \times 10^{3}$ Hz $= 2{,}0$ kHz ; $p \approx 0{,}008$ V, soit environ $0{,}01$ V.

PIÈGE
Lire T_e sur le premier graphique : c'est le signal analogique, il n'a pas d'échantillons. Seul le second graphique (points et paliers) montre l'échantillonnage et la quantification.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs pour f_e, la lecture graphique ne permet pas mieux. Pour p, l'énoncé demande une estimation : l'ordre de grandeur, 0,01 V, suffit.

MÉTHODE
Compter les échantillons sur plusieurs millisecondes, puis diviser : la lecture de T_e est plus précise que sur un seul intervalle. Même idée pour p : mesurer plusieurs pas d'un coup.

À LA CALCULATRICE



4.2 Connaissant la plage de conversion, dire s'il s'agit d'un codage sur 8 ou sur 16 bits.

Données utiles $\Delta U = 2$ V ; $p = \frac{\Delta U}{2^n}$; $p \approx 0{,}008$ V (Q4.1)

On calcule le pas pour chaque codage :

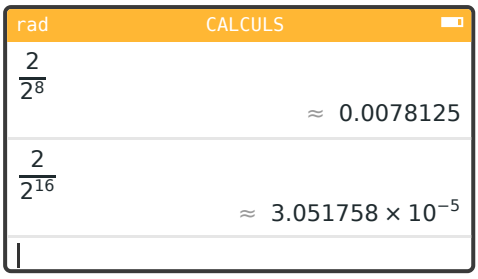
- sur 8 bits : $p = \frac{2}{2^8} = \frac{2}{256} = 7{,}8 \times 10^{-3}$ V ;
- sur 16 bits : $p = \frac{2}{2^{16}} = \frac{2}{65\,536} = 3{,}1 \times 10^{-5}$ V.

Le pas estimé sur le document 5 ($p \approx 0{,}008$ V) correspond à la première valeur.

Codage sur 8 bits : $p = \frac{2}{2^8} = 7{,}8 \times 10^{-3}$ V, en accord avec le pas lu ($\approx 0{,}008$ V).

COMPRENDRE
Les deux pas possibles diffèrent d'un facteur 256 : une estimation grossière de p suffit à trancher. Avec 16 bits, les paliers seraient invisibles à l'échelle du graphique.

À LA CALCULATRICE



4.3.1 Calculer, en bit ou en octet, la taille du fichier associé à la séquence numérisée.

Données utiles $\Delta t = 6{,}4$ ms ; $f_e = 20$ kHz ; codage sur 8 bits ; 1 octet = 8 bits

Nombre d'échantillons dans la séquence : $N = f_e \times \Delta t$

$$N = 20 \times 10^3 \times 6{,}4 \times 10^{-3} = 128 \text{ échantillons}$$

Chaque échantillon est codé sur 8 bits, c'est-à-dire 1 octet :

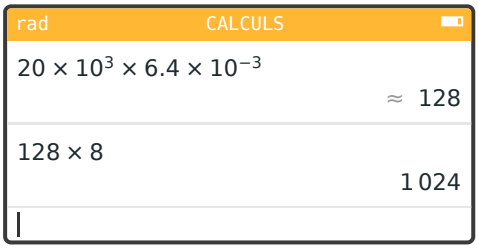
$$\text{taille} = N \times 8 = 128 \times 8 = 1\,024 \text{ bits}$$

Taille du fichier : 1 024 bits, soit 128 octets.

PIÈGE
Oublier les conversions : 20 kHz $= 20 \times 10^3$ Hz et 6,4 ms $= 6{,}4 \times 10^{-3}$ s. Ne pas confondre non plus bits et octets dans la réponse finale.

MÉTHODE
Taille (en bits) = fréquence d'échantillonnage × durée × nombre de bits par échantillon. La relation se retrouve en comptant les échantillons, sans formule à mémoriser.

À LA CALCULATRICE



4.3.2 La fréquence d'échantillonnage choisie remplit-elle la condition de Shannon pour le traitement des bruits des documents 2 et 3 ? Justifier.

Données utiles $f_e = 20$ kHz ; condition de Shannon : $f_e \geqslant 2\,f_{\max}$

Fréquence maximale des signaux à numériser, lue sur les spectres :

- train Corail (document 2) : le spectre s'annule vers $f_{\max} \approx 8$ kHz ;
- discussion (document 3) : le spectre s'annule vers $f_{\max} \approx 5$ kHz.

Dans le cas le plus exigeant : $2\,f_{\max} \approx 2 \times 8 = 16$ kHz, valeur inférieure à $f_e = 20$ kHz.

Oui : $f_e = 20$ kHz $\geqslant 2\,f_{\max} \approx 16$ kHz, la condition de Shannon est remplie pour les deux bruits.

PIÈGE
Comparer f_e à la fréquence du maximum du spectre (200 Hz ou 700 Hz). La condition porte sur la fréquence la plus élevée présente dans le signal.

COMPRENDRE
Autre lecture : avec $f_e = 20$ kHz, on numérise correctement jusqu'à $f_e/2 = 10$ kHz. Les deux spectres s'arrêtent avant 10 kHz.

Autour de l'odeur de rhum

Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

P À partir des connaissances et des documents, rédiger un paragraphe argumenté (20 lignes environ) répondant à la question : quel protocole de synthèse est le plus judicieux pour obtenir le méthanoate d'éthyle ? L'argumentation et les calculs doivent être détaillés.

Données utiles quantités initiales : 0,30 mol d'éthanol dans les quatre protocoles ; 0,30 mol d'acide méthanoïque (protocoles 1, 2, 4) ou 2,02 mol (protocole 3, il en reste 1,73 mol) ; $r_2 = 67\ \%$; distillat du protocole 4 : $V = 23{,}4$ mL ; ester : $M = 74\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 0{,}918\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\theta_{éb} = 55\ ^\circ\text{C}$

La réaction. Les quatre protocoles mettent en œuvre la même transformation (document 1), entre l'acide méthanoïque et l'éthanol :

$$\text{HCOOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

Une mole d'acide et une mole d'alcool donnent une mole d'ester. Le rendement est $r = \dfrac{n_{\text{ester obtenu}}}{n_{\text{ester max}}}$. L'éthanol (0,30 mol) n'est jamais en excès : dans les quatre cas, $n_{\text{ester max}} = 0{,}30$ mol.

Protocole 1 : chauffage seul. La température est un facteur cinétique et le reflux évite les pertes de matière, mais la réaction est très lente sans catalyseur : après plusieurs heures, le système n'a pas évolué. Le rendement est nul, ce protocole est à écarter.

Protocole 2 : ajout d'un catalyseur. L'acide sulfurique accélère la réaction sans figurer dans son bilan. L'état final est atteint, mais la réaction est limitée : $r_2 = 67\ \%$. Le catalyseur ne change pas l'état d'équilibre ; un tiers des réactifs reste inutilisé. Pour faire mieux, il faut déplacer l'équilibre.

Protocole 3 : excès d'un réactif. L'acide est en large excès, ce qui favorise le sens direct. Quantité d'acide consommée, égale à la quantité d'ester formée :

$$n_3 = 2{,}02 - 1{,}73 = 0{,}29\ \text{mol} \qquad r_3 = \frac{0{,}29}{0{,}30} = 0{,}97$$

Protocole 4 : élimination d'un produit. L'ester est l'espèce la plus volatile (55 °C, contre 78 °C, 100 °C et 101 °C pour les autres) : il distille seul tant que la température en tête de colonne reste à 55 °C. Extrait du ballon dès sa formation, il ne peut plus réagir avec l'eau : la réaction inverse est empêchée. Le distillat est de l'ester :

$$n_4 = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0{,}918 \times 23{,}4}{74} = 0{,}29\ \text{mol} \qquad r_4 = \frac{0{,}29}{0{,}30} = 0{,}97$$

Choix. Les protocoles 3 et 4 donnent le même rendement, 97 %, bien supérieur à celui du protocole 2. Ce qui les départage :

- le protocole 3 demande 2,02 mol d'acide au lieu de 0,30 mol, soit près de sept fois plus, et 1,73 mol n'est pas transformée : coût plus élevé, réactif gaspillé ou à recycler ;
- à la fin du protocole 3, l'ester est encore mélangé à l'acide restant, à l'eau et au catalyseur : il reste à l'extraire, avec des pertes possibles ; dans le protocole 4, il est recueilli déjà séparé du milieu réactionnel.

PIÈGE

Dire que le catalyseur augmente le rendement. Entre les protocoles 1 et 2, il permet seulement d'atteindre l'état final en un temps raisonnable ; la limite de 67 % est celle de l'équilibre, elle resterait la même sans lui.

COMPRENDRE

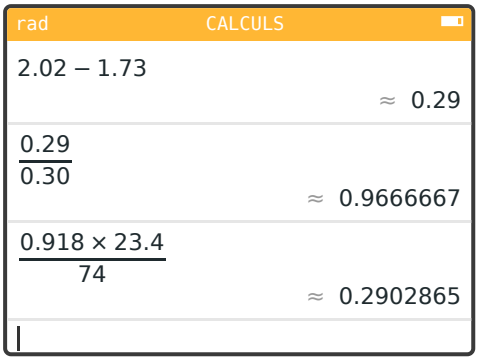
Deux chiffres significatifs, comme 0,30 mol et M : 97 %. Dans le protocole 3, le rendement se rapporte à l'éthanol, réactif limitant ; rapporté à l'acide introduit, il ne vaudrait que 14 %.

MÉTHODE

Synthèse de documents : poser la réaction et le critère de comparaison (ici le rendement), traiter chaque protocole en disant ce qu'il change par rapport au précédent, calculer ce qui manque, puis trancher avec des arguments tirés des documents.

Le protocole 4 est le plus judicieux : catalyseur et distillation de l'ester au fur et à mesure, rendement $r_4 = 97\,\%$ (comme r_3) avec des réactifs en proportions stœchiométriques et un ester déjà isolé.

À LA CALCULATRICE



Spécialité : Photocatalyse et nanoparticules de dioxyde de titane

Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 À l'aide des documents 1 et 2, montrer que la lumière solaire permet l'action photocatalytique du dioxyde de titane des vitres auto-nettoyantes.

Données utiles $c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h = 6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$; $1\ \text{eV} = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{J}$; gap de TiO_2 : $E_g = 3{,}2\ \text{eV}$

D'après le document 1, la photocatalyse commence par l'absorption d'un photon qui fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron promu et le trou qu'il laisse forment ensuite les espèces O_2^- et HO, qui oxydent les salissures.

Ce passage n'a lieu que si le photon apporte au moins l'énergie du gap : $E_{\text{photon}} \geqslant E_g$.

Or $E_{\text{photon}} = \dfrac{h\,c}{\lambda}$, donc la condition s'écrit $\lambda \leqslant \lambda_{\max}$ avec $\lambda_{\max} = \dfrac{h\,c}{E_g}$.

$$\lambda_{\max} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{3{,}2 \times 1{,}6 \times 10^{-19}} = 3{,}9 \times 10^{-7}\ \text{m} = 3{,}9 \times 10^{2}\ \text{nm}$$

Seules les radiations de longueur d'onde inférieure à 390 nm environ, situées dans l'ultraviolet proche, conviennent.

D'après le document 2, le spectre solaire reçu au sol commence vers 300 nm : l'intensité n'est pas nulle entre 300 nm et 390 nm. La lumière solaire contient donc des photons assez énergétiques.

> $\lambda_{\max} = 3{,}9 \times 10^{2}\ \text{nm}$: les ultraviolets solaires compris entre 300 nm et 390 nm environ permettent l'action photocatalytique de TiO_2.

PIÈGE

Laisser le gap en électronvolts dans le calcul. Il faut le convertir en joules : $3{,}2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} = 5{,}1 \times 10^{-19}\ \text{J}$.

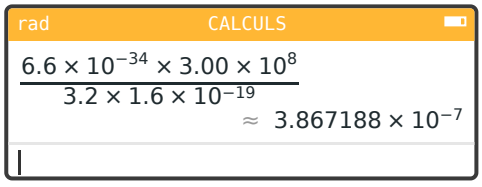
COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme h et le gap. L'énergie d'un photon diminue quand λ augmente : la condition sur l'énergie donne une longueur d'onde maximale, et la lumière visible (400 à 800 nm) est sans effet.

MÉTHODE

Question de synthèse : 1) dire ce que doit apporter le photon (document 1) ; 2) traduire en longueur d'onde par un calcul ; 3) confronter au spectre (document 2) ; 4) conclure.

À LA CALCULATRICE



2.1 Justifier la longueur d'onde choisie dans le suivi spectrophotométrique.

Le document 4 montre que l'absorbance du bleu de méthylène est maximale vers 660 nm ($A \approx 0{,}8$).

En se plaçant à ce maximum, les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles, donc les mesures sont plus précises. De plus, les produits de la décomposition sont incolores (document 5) : à 660 nm, seul le bleu de méthylène absorbe.

> On choisit 660 nm car c'est la longueur d'onde du maximum d'absorption du bleu de méthylène.

COMPRENDRE

Une solution qui absorbe vers 660 nm (rouge-orangé) apparaît de la couleur complémentaire, le bleu-vert : cela correspond bien à la teinte du bleu de méthylène.

2.2 Le suivi spectrophotométrique permet-il de vérifier que le dioxyde de titane est un catalyseur ? Argumenter et proposer, si besoin, une expérience complémentaire.

Données utiles Bécher A (sans TiO_2) : A entre 0,27 et 0,29 pendant 300 min ; bécher B (avec TiO_2) : A passe de 0,27 à 0,04

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration en bleu de méthylène, seule espèce colorée.

- Bécher A, sans TiO_2 : l'absorbance reste voisine de 0,28. La concentration ne varie pas de façon mesurable en 5 heures : la décomposition par le dioxygène est extrêmement lente.
- Bécher B, avec TiO_2 : l'absorbance passe de 0,27 à 0,04. Le bleu de méthylène a presque entièrement disparu en 5 heures.

Les deux béchers ne diffèrent que par la présence de TiO_2 : il accélère donc la réaction.

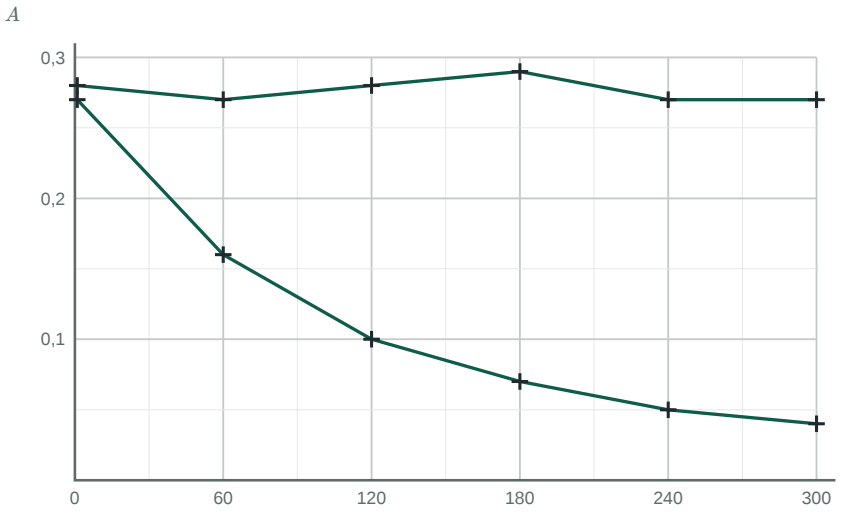
Cela ne suffit pas. Un catalyseur accélère une réaction sans être consommé : il n'apparaît pas dans l'équation (document 5) et se retrouve intact à la fin. Le suivi ne renseigne pas sur ce point.

Expérience complémentaire : en fin de réaction, récupérer tout le solide du bécher B (centrifugation ou filtration), le sécher et le peser. On doit retrouver les 300 mg introduits.

> Le suivi montre que TiO_2 accélère la décomposition, mais pas qu'il est retrouvé intact : il faut vérifier en plus que sa masse (300 mg) est inchangée en fin de réaction.

PIÈGE
Répondre « oui » dès que l'on constate l'accélération. La définition d'un catalyseur a deux volets : il augmente la vitesse et il est régénéré. Les deux doivent être vérifiés.

COMPRENDRE
Le bécher A sert de témoin : même solution, même éclairage, même durée. Sans lui, rien ne prouverait que la décoloration du bécher B est due à TiO_2 et non aux seuls UV.



2.2 · Absorbance à 660 nm au cours du temps : bécher A (courbe du haut, sans TiO_2) et bécher B (courbe du bas, avec TiO_2)

2.3 Comment compléter le protocole afin de montrer que le dioxyde de titane Degussa P25 est un photo-catalyseur ? Décrire les résultats attendus.

Il faut montrer que $\mathrm{TiO_2}$ n'agit qu'en présence de lumière.

Complément : préparer un bécher C identique au bécher B (100 mL de solution, 300 mg de $\mathrm{TiO_2}$, agitation), mais le placer à l'obscurité, par exemple enveloppé de papier d'aluminium. Faire les mêmes prélèvements, centrifugations et mesures d'absorbance à 660 nm pendant 5 heures.

Résultats attendus :

- bécher C (obscurité) : l'absorbance reste voisine de 0,27, comme dans le bécher A ;
- bécher B (sous UV) : l'absorbance chute jusqu'à 0,04.

On peut aussi éclairer un bécher D identique avec une lampe n'émettant que dans le visible ($\lambda > 390\ \mathrm{nm}$) : d'après la question 1, l'absorbance ne doit pas diminuer non plus.

Refaire l'expérience du bécher B à l'obscurité : l'absorbance doit rester constante, ce qui prouve que $\mathrm{TiO_2}$ ne catalyse la réaction que sous éclairement.

MÉTHODE
Pour prouver le rôle d'un facteur, on ne change que lui. Ici trois témoins : sans catalyseur (A), sans lumière (C), sans ultraviolets (D). Tout le reste est identique.