Corrigé complet — Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme)

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

Ex 1	**La communication chez les animaux et les végétaux** Groupes caractéristiques · Hydrolyse basique et estérification · Quantité de matière · Ondes mécaniques progressives · Diffraction de la lumière · Quantification de l'énergie	6,5 pts	1 h 25	19 questions	p. 2
Ex 2	**Tubes fluorescents** Charge et décharge d'un condensateur · Équation différentielle du circuit RC · Constante de temps · Régime périodique · Lecture graphique d'une durée · Persistance rétinienne	5,5 pts	1 h 12	17 questions	p. 8
Ex 3	**L'arome artificiel d'ananas** Saponification et savons · Réaction acido-basique et constante d'équilibre · Estérification · Chauffage à reflux et catalyse · Quantité de matière et rendement	4 pts	52 min	13 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Un arôme alimentaire** Estérification et hydrolyse · Anhydride d'acide · Montage à reflux · Extraction liquide-liquide · Rendement d'une synthèse · Chromatographie sur couche mince	4 pts	52 min	11 questions	p. 15

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.

La communication chez les animaux et les végétaux

Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 25**

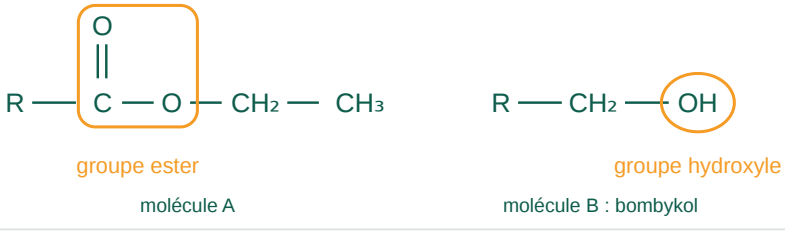
1.1.1 Recopier les formules des molécules A et B, entourer les groupes caractéristiques et les nommer.

Molécule A : le groupe $-COO-$ relié à deux chaînes carbonées est le groupe **ester**.

Molécule B (bombykol) : le groupe $-OH$ porté par un carbone tétragonal est le groupe **hydroxyle** ; B est un alcool (primaire).

A : groupe ester $-COO-$ (famille des esters) ; B : groupe hydroxyle $-OH$ (famille des alcools).

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ dans A : le groupe ester comprend le carbone, les deux atomes d'oxygène et leurs liaisons.



1.1.1 · Molécules A et B : groupes caractéristiques entourés

1.1.2 Écrire l'équation de l'hydrolyse basique de la molécule A par une solution d'hydroxyde de sodium.

L'hydrolyse basique (saponification) de l'ester donne l'ion carboxylate et l'alcool :

$$R{-}COO{-}CH_2{-}CH_3 + HO^- \longrightarrow R{-}COO^- + CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Les ions Na^+, spectateurs, n'apparaissent pas dans l'équation.

$R{-}COO{-}C_2H_5 + HO^- \longrightarrow R{-}COO^- + C_2H_5OH$

PIÈGE
Écrire l'acide $R{-}COOH$ comme produit : en milieu basique, il est sous forme d'ion carboxylate $R{-}COO^-$.

1.1.3 Citer une propriété caractéristique de cette réaction.

L'hydrolyse basique (saponification) est une réaction **totale** (et lente à température ambiante).

COMPRENDRE
Elle est totale parce que l'ion carboxylate formé ne réagit pas avec l'alcool : la réaction inverse n'a pas lieu, contrairement à l'hydrolyse acide de l'ester.

1.1.4 La synthèse du bombykol pourrait-elle s'effectuer par hydrolyse basique chez le bombyx du mûrier ? Justifier.

L'hydrolyse basique de A donne l'ion carboxylate $R{-}COO^-$ et l'éthanol $CH_3{-}CH_2{-}OH$.

Aucun de ces produits n'est le bombykol $R{-}CH_2{-}OH$: dans le bombykol, l'atome de carbone lié à R porte deux atomes d'hydrogène et un seul atome d'oxygène, alors que dans l'ion carboxylate il est lié à deux atomes d'oxygène.

Non : l'hydrolyse basique de A produit un ion carboxylate et de l'éthanol, pas le bombykol.

COMPRENDRE
Passer du groupe $-COO-$ au groupe $-CH_2{-}OH$ demande de diminuer le nombre de liaisons carbone-oxygène : c'est une réduction, pas une hydrolyse.

1.2.1 Un insecte émet une masse de phéromone C égale à 22,4 ng. Calculer la quantité de matière correspondante, puis le nombre de molécules émises.

Données utiles $m = 22{,}4$ ng ; $M = 224\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

Quantité de matière : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{22{,}4 \times 10^{-9}}{224} = 1{,}00 \times 10^{-10}$ mol

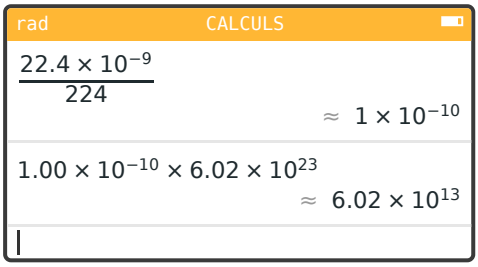
Nombre de molécules : $N = n \times N_A = 1{,}00 \times 10^{-10} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 6{,}02 \times 10^{13}$

$n = 1{,}00 \times 10^{-10}$ mol ; $N = 6{,}02 \times 10^{13}$ molécules

PIÈGE
Convertir les nanogrammes en grammes : $1\ \text{ng} = 10^{-9}$ g, et M est en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs ($22{,}4$; 224 ; $6{,}02$) : les résultats en gardent trois.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Un congénère proche reçoit au moins une molécule sur un milliard émises. Peut-il détecter la phéromone ? Justifier.

Données utiles $N = 6{,}02 \times 10^{13}$ (1.2.1) ; seuil de détection : 10 molécules

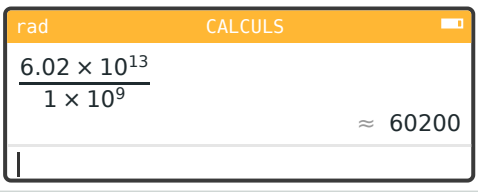
Nombre de molécules reçues : $N' = \dfrac{N}{10^9} = \dfrac{6{,}02 \times 10^{13}}{10^9} = 6{,}02 \times 10^4$ molécules.

$6{,}02 \times 10^4$ est très supérieur aux 10 molécules nécessaires à la détection.

$N' = 6{,}02 \times 10^4 > 10$: le congénère détecte la phéromone.

MÉTHODE
Pour justifier oui ou non, comparer explicitement deux nombres de même nature : ici le nombre de molécules reçues et le seuil de 10 molécules.

À LA CALCULATRICE



1.2.3 a. Formule semi-développée et nom de l'acide carboxylique utilisé pour synthétiser C par estérification. b. Comment augmenter la vitesse de cette réaction ? c. Réactif remplaçant l'acide pour un meilleur rendement : nom et formule.

a. La phéromone C est un ester $CH_3-COO-(CH_2)_6-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$. La partie CH_3-CO^- provient de l'acide, la partie $-O-(CH_2)_6-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ de l'alcool.

$$CH_3-COOH$$

L'acide est l'**acide éthanoïque** (acide acétique).

b. On augmente la vitesse en **chauffant** le mélange (chauffage à reflux) et en ajoutant un **catalyseur**, par exemple quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

c. On remplace l'acide éthanoïque par l'**anhydride éthanoïque** : la réaction avec l'alcool est alors totale.

$$CH_3-CO-O-CO-CH_3$$

a. acide éthanoïque CH_3-COOH ; b. chauffage et catalyseur (H_2SO_4) ; c. anhydride éthanoïque $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

PIÈGE
Se tromper de côté : dans l'ester, le côté $C=O$ vient de l'acide. Ici l'acide n'a que deux atomes de carbone.

COMPRENDRE
Chauffage et catalyseur accélèrent la réaction sans changer le rendement : l'estérification reste limitée. Seul le changement de réactif (anhydride) rend la transformation totale.

2.1 Donner la définition d'une onde mécanique.

Une onde mécanique est le phénomène de propagation d'une perturbation dans un milieu matériel, sans transport de matière mais avec transport d'énergie.

2.2 Citer les mots du texte associés à « milieu matériel » et à « sans transport de matière ».

« Milieu matériel » : « les particules d'air ambiant », « se propage dans l'air ».

« Sans transport de matière » : « se propage ensuite de proche en proche », « de particule en particule » : chaque particule d'air vibre sur place et transmet la perturbation à sa voisine.

milieu matériel : « particules d'air ambiant » ; sans transport de matière : « de proche en proche », « de particule en particule ».

2.3 Donner la définition du terme « longitudinale » pour une onde.

Une onde est longitudinale lorsque la direction de la perturbation (déplacement des points du milieu) est **parallèle** à la direction de propagation de l'onde.

COMPRENDRE
Pour une onde transversale, la perturbation est perpendiculaire à la direction de propagation (corde, surface de l'eau). Le son dans l'air est longitudinal : compressions et dilatations le long de la propagation.

2.4 Exprimer le retard Δt de l'écho sur un papillon situé à la distance d en fonction de d et v, puis vérifier que $\Delta t = 10{,}0$ ms.

Données utiles $v = 340\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $d = 1{,}70$ m

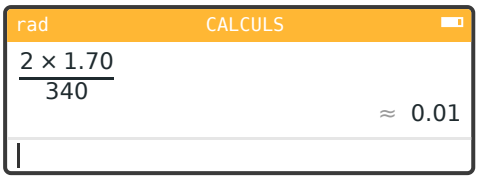
Le signal fait l'aller jusqu'au papillon puis le retour : il parcourt la distance $2d$ à la célérité v.

$$\Delta t = \frac{2d}{v} = \frac{2 \times 1{,}70}{340} = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{s}$$

$\Delta t = 10{,}0$ ms, valeur attendue : 10,0 ms

PIÈGE
Oublier le facteur 2 de l'aller-retour donne 5,00 ms.

À LA CALCULATRICE



2.5 Choisir, sans calcul, la durée $\Delta t''$ de l'aller-retour à 0 °C parmi 9,60 ms ; 9,80 ms ; 10,3 ms.

La célérité est une fonction croissante de la température : à 0 °C, elle est plus faible qu'à 20 °C, donc $v'' < 340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour la même distance $2d$, $\Delta t'' = \dfrac{2d}{v''}$ est donc plus grand qu'à 20 °C : $\Delta t'' > 10{,}0$ ms. (On vérifie la tendance : à 30 °C, v plus grande donne $\Delta t' = 9{,}71$ ms $< 10{,}0$ ms.)

$\Delta t'' = 10{,}3$ ms

MÉTHODE
« Justifier sans calcul » : raisonner sur le sens de variation. Δt est inversement proportionnel à v : quand v diminue, Δt augmente.

2.6 Donner la relation entre f, λ et v, puis calculer la longueur d'onde du signal à 20 °C.

Données utiles $f = 200$ kHz ; $v = 340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

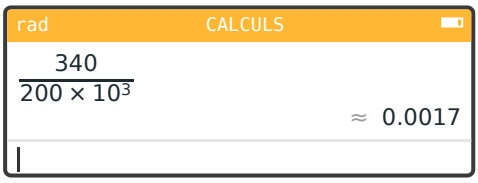
Relation : $v = \lambda \times f$, donc $\lambda = \dfrac{v}{f}$.

$$\lambda = \frac{340}{200 \times 10^3} = 1{,}70 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$\lambda = 1{,}70 \times 10^{-3}$ m $= 1{,}70$ mm

PIÈGE
Laisser f en kHz : on obtiendrait 1,70 m, mille fois trop.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Que peut-on déduire des expériences de diffraction sur la nature de la lumière ?

La diffraction est un phénomène caractéristique des ondes : la lumière a un comportement **ondulatoire**.

3.1.2 Citer le matériel nécessaire pour réaliser une expérience de diffraction de la lumière.

Une source de lumière monochromatique (laser), un obstacle de petite dimension (fente fine, fil fin ou petit trou) et un écran.

COMPRENDRE
La diffraction n'est bien visible que si la dimension de l'ouverture ou de l'obstacle est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, voire plus petite.

3.2 Parmi les propositions a, b, c sur la propagation des ondes lumineuses (eau, air, vide), donner celle(s) qui est (sont) exacte(s).

La lumière est une onde électromagnétique : elle se propage dans les milieux transparents (eau, air) et n'a pas besoin de milieu matériel, elle se propage aussi dans le vide.

Les trois propositions a, b et c sont exactes.

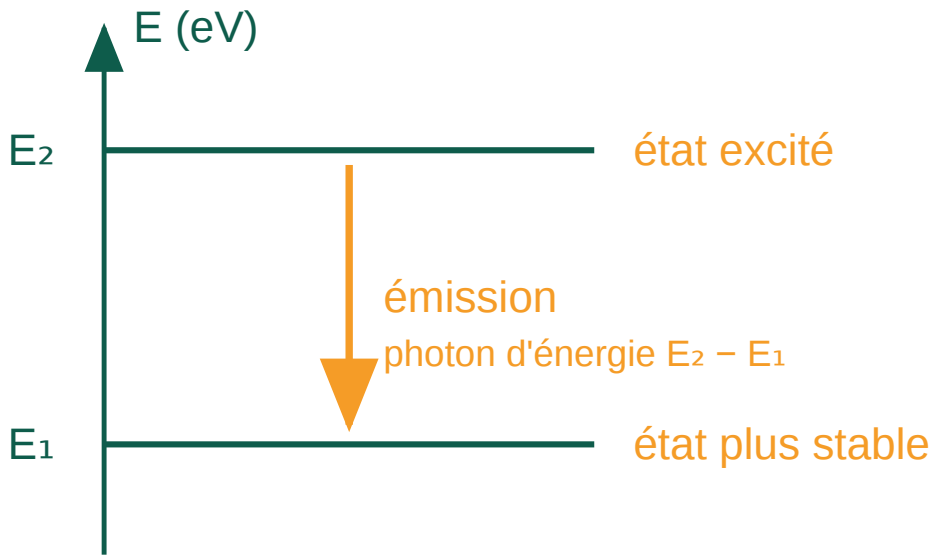
PIÈGE
Confondre avec le son : une onde mécanique ne se propage pas dans le vide, une onde électromagnétique si.

3.3.1 Reproduire et compléter le diagramme énergétique (état excité, état plus stable) et représenter par une flèche la transition correspondant à l'émission de lumière.

Le niveau E_2, le plus haut, est l'état excité ; le niveau E_1 est l'état plus stable.

Lors de l'émission, l'atome passe de E_2 à E_1 et cède l'énergie $E_2 - E_1$ sous forme d'un photon : la flèche va de E_2 vers E_1.

Flèche verticale descendante de E_2 (état excité) vers E_1 (état plus stable).



3.3.1 · Diagramme complété : émission d'un photon

3.3.2 Avec $\Delta E = E_2 - E_1 = 2{,}5$ eV, donner l'expression de la longueur d'onde λ de la radiation émise et la calculer.

Données utiles $\Delta E = 2{,}5$ eV ; $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J · s ; $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m · s^{-1} ; 1 eV $= 1{,}6 \times 10^{-19}$ J

Le photon émis emporte l'énergie $\Delta E = h\nu = \dfrac{hc}{\lambda}$, donc $\lambda = \dfrac{hc}{\Delta E}$.

Conversion : $\Delta E = 2{,}5 \times 1{,}6 \times 10^{-19} = 4{,}0 \times 10^{-19}$ J.

$$\lambda = \frac{6{,}62 \times 10^{-34} \times 3{,}0 \times 10^{8}}{4{,}0 \times 10^{-19}} = \frac{20 \times 10^{-26}}{4{,}0 \times 10^{-19}} = 5{,}0 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$\lambda = 5{,}0 \times 10^{-7}$ m $= 500$ nm

PIÈGE
Laisser ΔE en eV dans la formule : h est en J · s , l'énergie doit être en joules.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c et ΔE. La radiation de 500 nm appartient au domaine visible (400 nm à 800 nm) : il y a bien luminescence.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

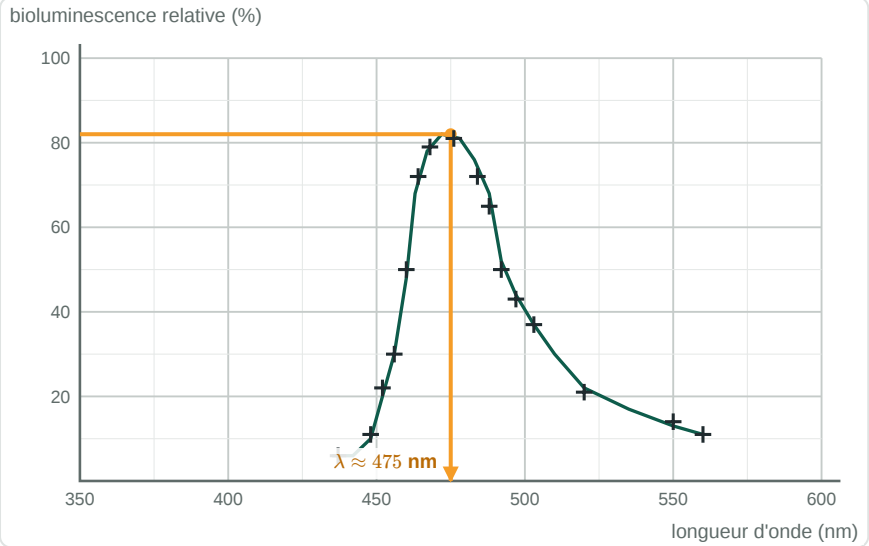
$$\frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8}}{2.5 \times 1.6 \times 10^{-19}} \approx 4.965 \times 10^{-7}$$

3.4 À l'aide du spectre d'émission (figure 2), indiquer si la couleur majoritairement perçue est plutôt violet, rouge ou bleu-vert.

Le maximum de la bioluminescence relative (environ 82 %) est obtenu pour $\lambda \approx 475$ nm. L'émission est concentrée entre 450 nm et 520 nm environ, domaine du bleu et du vert ; il n'y a pas d'émission dans le violet (vers 400 nm) ni dans le rouge (au-delà de 600 nm).

La lumière perçue est plutôt **bleu-vert** (maximum vers 475 nm).

COMPRENDRE
Ce résultat est cohérent avec la question 3.3.2 : une transition de 2,5 eV donne environ 500 nm, dans le bleu-vert.



3.4 · Figure 2 du sujet, avec la lecture du maximum d'émission

Tubes fluorescents

Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **5,5 points** **Durée conseillée 1 h 12**

1.1 Quel phénomène électrique se produit au niveau du condensateur quand on ferme l'interrupteur K ?

Le générateur met les charges en mouvement : des électrons quittent l'armature du haut (qui porte $q > 0$) et arrivent sur celle du bas.

Le condensateur **se charge**.

COMPRENDRE
Aucun électron ne traverse l'isolant entre les armatures : le courant circule dans le reste du circuit tant que la charge n'est pas terminée.

1.2.1 Exprimer la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur en fonction de la charge $q(t)$ et de la capacité C.

$$u_C(t) = \frac{q(t)}{C}$$

PIÈGE
q est la charge de l'armature vers laquelle pointe la flèche de u_C. Avec l'autre armature, un signe « $-$ » apparaîtrait.

1.2.2 Écrire la relation entre la tension $u_R(t)$, l'intensité $i(t)$ et la résistance R.

u_R et i sont fléchés en sens opposés (convention récepteur), la loi d'Ohm s'écrit :

$$u_R(t) = R\,i(t)$$

1.2.3 Donner la relation liant $i(t)$ et $q(t)$, puis en déduire la relation liant $i(t)$ et $u_C(t)$.

Le courant i arrive sur l'armature qui porte q : $i(t) = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$.

Avec $q = C\,u_C$ et C constante :

$$i(t) = C\,\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$$

COMPRENDRE
L'intensité est un débit de charge : si u_C ne varie plus, le courant est nul. C'est pourquoi un condensateur chargé se comporte comme un interrupteur ouvert en régime permanent.

1.2.4 Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de $u_C(t)$.

Loi des mailles : $E = u_R + u_C = R\,i + u_C$.

Avec $i = C\,\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$ (Q1.2.3) :

$$RC\,\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} + u_C = E$$

MÉTHODE
Équation d'un circuit RC : loi des mailles, puis on remplace u_R par Ri, puis i par $C\,\mathrm{d}u_C/\mathrm{d}t$. Il ne doit rester qu'une seule fonction inconnue, u_C.

1.2.5 Vérifier que $u_C(t) = E\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{t}{RC}}\right)$ est solution de cette équation différentielle.

On dérive : $\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \dfrac{E}{RC}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{RC}}$.

On remplace dans le membre de gauche :

$$RC \times \frac{E}{RC}\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{RC}} + E - E\,\mathrm{e}^{-\frac{t}{RC}} = E$$

Le membre de gauche est égal à E pour tout t. De plus $u_C(0) = E(1-1) = 0$: le condensateur est bien initialement déchargé.

L'expression proposée est solution de l'équation différentielle.

PIÈGE
Oublier le facteur $-\dfrac{1}{RC}$ en dérivant l'exponentielle, ou le signe : la dérivée de $-E\,\mathrm{e}^{-t/RC}$ est positive.

1.3.1 D'après l'expression de $u_C(t)$, quelle est la valeur maximale théorique que pourrait atteindre u_C ?

Données utiles $E = 100$ V

Quand $t \to +\infty$, $e^{-t/RC} \to 0$ donc $u_C \to E$; u_C croît sans jamais dépasser cette limite.

$u_{C,\max} = E = 100$ V

COMPRENDRE
Cette valeur n'est jamais atteinte ici : dès que u_C arrive à $U_a = 80$ V, le tube s'allume et la charge s'interrompt (figure 4).

1.3.2 Donner l'expression de la constante de temps τ du circuit de la figure 5 et calculer sa valeur.

Données utiles $R = 60$ kΩ ; $C = 0{,}60$ µF

$\tau = RC$

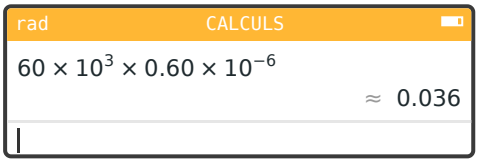
$\tau = 60 \times 10^3 \times 0{,}60 \times 10^{-6} = 3{,}6 \times 10^{-2}$ s

$\tau = 36$ ms

PIÈGE
Convertir kΩ et µF : 10^3 et 10^{-6}. Oublier une puissance de dix donne 36 s ou 36 µs.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme R et C. Contrôle sur la figure 4 : à $t = 36$ ms, u_C vaut bien environ $0{,}63\,E = 63$ V.

À LA CALCULATRICE



2.1 Quel phénomène électrique se produit au niveau du condensateur juste après l'allumage ?

Le tube allumé relie les deux armatures par une faible résistance r : le condensateur, chargé sous 80 V, débite dans le tube.

Le condensateur **se décharge** à travers le tube.

COMPRENDRE
C'est ce courant de décharge qui traverse le gaz du tube et produit le bref éclair lumineux.

2.2 Calculer le rapport $\frac{\tau}{\tau'}$, où τ' est la constante de temps du dipôle (r, C). Que faudrait-il faire au niveau de l'acquisition pour déterminer graphiquement τ' ?

Données utiles $r = 10\ \Omega$; $R = 60$ kΩ ; $C = 0{,}60$ µF

$\tau' = rC$, donc $\frac{\tau}{\tau'} = \frac{RC}{rC} = \frac{R}{r} = \frac{60 \times 10^3}{10} = 6{,}0 \times 10^3$

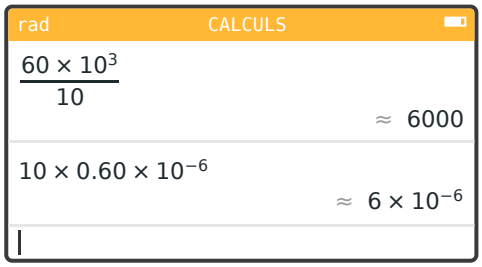
Soit $\tau' = 10 \times 0{,}60 \times 10^{-6} = 6{,}0 \times 10^{-6}$ s $= 6{,}0$ µs : la décharge est 6 000 fois plus rapide que la charge, invisible à l'échelle de la figure 4.

Pour la mesurer, il faudrait déclencher l'acquisition à l'allumage du tube (instant t_1) et réduire la durée totale d'acquisition à quelques dizaines de microsecondes, avec une période d'échantillonnage très inférieure à la microseconde.

$\frac{\tau}{\tau'} = 6{,}0 \times 10^3$; acquisition déclenchée à t_1, sur environ 30 µs, très finement échantillonnée.

PIÈGE
Pour lire τ', la méthode des 37 % échoue : $0{,}37 \times 80 = 29{,}6$ V est sous $U_e = 30$ V, le tube s'éteint avant. Il faut utiliser la tangente à l'origine de la décharge.

À LA CALCULATRICE



2.3 Quand u_C atteint $U_e = 30$ V, le tube s'éteint. Que se produit-il à nouveau au niveau du condensateur ?

Le tube redevient un interrupteur ouvert : on retrouve le circuit de la figure 5, avec $u_C = 30$ V au départ.

Le condensateur **se charge à nouveau** à travers R, de 30 V vers 80 V.

COMPRENDRE
La charge reprend avec la même constante de temps $\tau = 36$ ms, mais part de 30 V : elle dure moins longtemps que la première, partie de 0 V.

2.4 Que peut-on dire des durées où le tube est allumé par rapport à celles où il est éteint ?

Le tube est allumé pendant les décharges, de constante de temps $\tau' = 6{,}0$ µs, et éteint pendant les charges, de constante de temps $\tau = 36$ ms (rapport 6 000). Sur la figure 4, les décharges apparaissent verticales.

Le tube est allumé pendant des durées **très courtes** devant celles où il est éteint.

2.5 Choisir, en les justifiant, le ou les adjectifs qualifiant le régime observé à partir de t_1 : apériodique, sinusoïdal, amorti, périodique, alternatif.

- périodique : le même cycle (décharge de 80 V à 30 V, puis charge de 30 V à 80 V) se reproduit identique à intervalles de temps égaux ;
- pas amorti : l'amplitude des variations, entre 30 V et 80 V, reste constante ;
- pas sinusoïdal : la courbe est formée d'arcs d'exponentielle et de chutes verticales ;
- pas alternatif : u_C reste toujours positive ;
- pas apériodique : ce terme désigne un retour à l'équilibre sans oscillation.

Le régime est **périodique**.

MÉTHODE
Pour un adjectif de régime, justifier aussi les rejets : chaque terme écarté se réfute par une observation de la courbe (signe, amplitude, forme).

2.6 Que se passerait-il si la tension du générateur était réglée à $E = 60$ V ? Justifier.

Données utiles $U_a = 80$ V

D'après Q1.3.1, u_C tendrait vers $E = 60$ V sans jamais dépasser cette valeur. Comme $60\text{ V} < U_a = 80$ V, la tension d'allumage ne serait jamais atteinte.

Le tube **ne s'allumerait jamais** : le condensateur resterait chargé sous 60 V et le courant deviendrait nul.

3.1 Mesurer sur la figure 4 la durée Δt d'un cycle allumage-extinction.

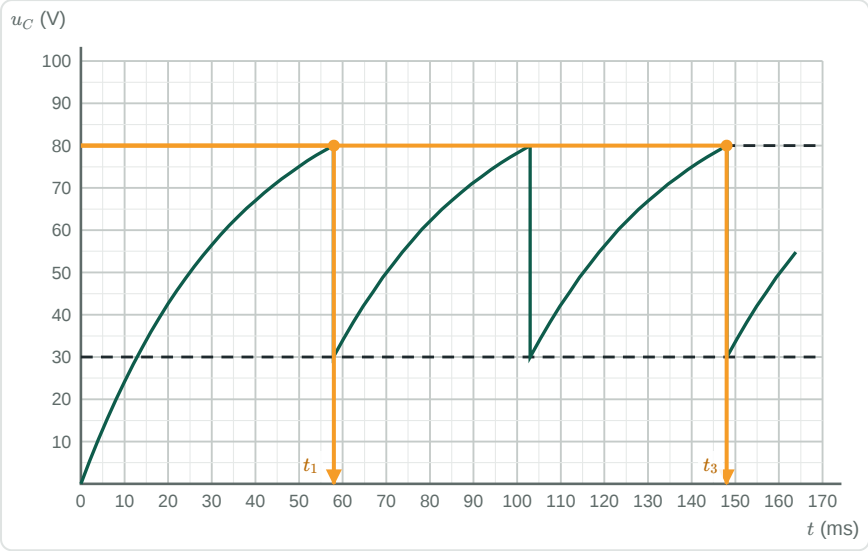
Pour plus de précision, on mesure deux cycles entre deux allumages : $t_1 \approx 58$ ms et $t_3 \approx 148$ ms.

$$\Delta t = \frac{t_3 - t_1}{2} = \frac{148 - 58}{2} = 45 \text{ ms}$$

$\Delta t \approx 45$ ms

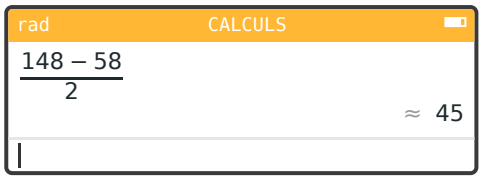
PIÈGE
Ne pas prendre t_1 comme durée d'un cycle : la première charge part de 0 V et non de 30 V, elle est plus longue.

MÉTHODE
Mesurer une période sur plusieurs cycles puis diviser : l'erreur de lecture, de l'ordre d'une milliseconde, est divisée d'autant.



3.1 · Figure 4 du sujet : lecture des allumages à t_1 et t_3

À LA CALCULATRICE



3.2 Que voit une personne qui regarde le tube dans l'expérience étudiée ? Justifier.

Données utiles durée de persistance d'une image : environ 50 ms ; Δt (Q3.1)

Un nouvel éclair se produit toutes les $\Delta t \approx 45$ ms, avant que l'image du précédent, conservée environ 50 ms, ne soit effacée de la rétine.

Comme $45\ \text{ms} < 50\ \text{ms}$, la personne voit le tube **allumé en permanence**, sans clignotement.

COMPRENDRE
Les deux durées sont proches : l'effet est ici à la limite, un éclairage réel clignote bien plus vite pour paraître continu.

3.3 On multiplie par cinq la capacité C, les autres paramètres étant inchangés. Que voit désormais la personne (sans calcul) ?

La constante de temps $\tau = RC$ est multipliée par cinq. Les seuils 30 V et 80 V et la tension E étant inchangés, la durée de chaque charge, donc d'un cycle, est elle aussi multipliée par cinq : elle devient nettement supérieure à 50 ms.

L'image d'un éclair s'efface avant le suivant : la personne voit le tube **clignoter**.

COMPRENDRE
À titre indicatif, le cycle dure alors environ $5 \times 45 = 225$ ms, soit un peu plus de quatre éclairs par seconde.

L'arome artificiel d'ananas

Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Comment s'appelle la réaction entre la butyrine et la solution d'hydroxyde de sodium ?

La butyrine est un triester (corps gras) qui réagit à chaud avec les ions hydroxyde pour donner un savon et du glycérol.

C'est une **saponification**.

PIÈGE
Ne pas répondre « hydrolyse » : l'hydrolyse d'un ester se fait avec l'eau, elle est lente et limitée. Avec les ions HO^-, la réaction est totale et s'appelle saponification.

1.2 Donner la formule du savon obtenu et identifier sa partie hydrophobe.

Chaque groupe ester $C_3H_7{-}COO^-$ de la butyrine donne un ion carboxylate associé à un ion sodium : le savon est le butanoate de sodium.

Formule : $C_3H_7{-}COO^- + Na^+$, soit C_3H_7COONa.

La partie hydrophobe est la chaîne carbonée $C_3H_7{}^-$; la partie hydrophile est le groupe carboxylate $-COO^-$.

Savon : $C_3H_7COO^- + Na^+$; partie hydrophobe : la chaîne carbonée $C_3H_7{}^-$

PIÈGE
Désigner l'ion sodium comme partie hydrophobe, ou oublier la charge négative du groupe carboxylate.

COMPRENDRE
Un ion carboxylate à longue chaîne est amphiphile : la chaîne carbonée fuit l'eau (hydrophobe, lipophile), la tête chargée $-COO^-$ s'entoure de molécules d'eau (hydrophile). Le coefficient 3 de l'équation correspond aux trois groupes ester.

1.3.1 Écrire l'équation de la réaction acido-basique de l'étape 2, qui met en jeu l'ion butanoate.

L'ion butanoate (base du couple C_3H_7COOH / $C_3H_7COO^-$) réagit avec l'ion oxonium (acide du couple H_3O^+ / H_2O) apporté par l'acide chlorhydrique :

$$C_3H_7COO^-(aq) + H_3O^+(aq) = C_3H_7COOH(aq) + H_2O(l)$$

PIÈGE
Les ions sodium et chlorure sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation.

1.3.2 Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 25 °C.

Données utiles $pK_A = 4{,}8$; aide : $10^{4,8} = 6{,}3 \times 10^4$

$$K = \frac{[C_3H_7COOH]_{éq}}{[C_3H_7COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}$$

(l'eau, solvant, n'apparaît pas). Or $K_A = \dfrac{[C_3H_7COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[C_3H_7COOH]_{éq}}$, donc :

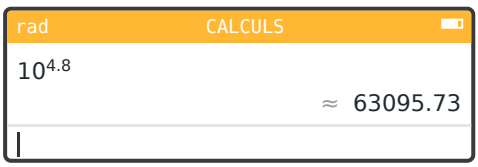
$$K = \frac{1}{K_A} = 10^{pK_A} = 10^{4,8}$$

$K = 6{,}3 \times 10^4$

PIÈGE
Le pK_E ne sert pas ici : la valeur $6{,}3 \times 10^{-10} = K_E/K_A$ de l'aide est la constante de la réaction de l'ion butanoate avec l'eau, pas avec H_3O^+.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme l'aide au calcul. $K > 10^4$: la réaction est quasi totale, l'ion butanoate est entièrement transformé en acide butanoïque.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 À quelle famille de composés organiques appartient le butanoate d'éthyle ?

La molécule contient le groupe caractéristique $-COO-$ lié à deux chaînes carbonées.

Le butanoate d'éthyle est un **ester**.

2.1.2 Écrire l'équation de la synthèse du butanoate d'éthyle avec les formules semi-développées.

Acide butanoïque + éthanol = butanoate d'éthyle + eau :

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-OH$$
$$= CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$$

$C_3H_7COOH + C_2H_5OH = C_3H_7COOC_2H_5 + H_2O$

PIÈGE
Oublier l'eau dans les produits, ou écrire une flèche simple : la transformation est limitée, on écrit le signe « = ».

2.1.3 Donner le nom de l'alcool (B).

La partie $-O-CH_2-CH_3$ de l'ester (« d'éthyle ») provient de l'alcool à deux atomes de carbone.

L'alcool (B) est l'**éthanol** CH_3-CH_2-OH.

MÉTHODE
Dans « butanoate d'éthyle », le premier mot vient de l'acide (acide butanoïque), le second de l'alcool (éthanol).

2.1.4 Rappeler les caractéristiques de cette transformation chimique.

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (elle conduit à un état d'équilibre avec l'hydrolyse de l'ester) ; elle est de plus quasi athermique.

COMPRENDRE
« Limitée » : même au bout d'un temps très long, les réactifs ne sont pas entièrement consommés. Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool primaire, le rendement à l'équilibre est voisin de 67 %.

2.2.1 Comment nomme-t-on le montage de la figure 7 ?

On chauffe le ballon surmonté d'un réfrigérant à eau vertical.

C'est un montage de **chauffage à reflux**.

COMPRENDRE
Le chauffage accélère la réaction ; le réfrigérant condense les vapeurs qui retombent dans le ballon, ce qui évite les pertes de réactifs et de produit.

2.2.2 Quel est le rôle d'un catalyseur ?

Un catalyseur **accélère** la réaction (il diminue la durée nécessaire pour atteindre l'état final) sans figurer dans l'équation de la réaction ; il ne modifie pas l'état d'équilibre final.

2.2.3 Donner l'expression littérale de la quantité de matière n_B d'alcool introduite, en fonction des données et de V_B.

Données utiles ρ_B ; M_B ; V_B

La masse d'alcool introduite est $m_B = \rho_B \cdot V_B$, et $n_B = \dfrac{m_B}{M_B}$.

$$n_B = \frac{\rho_B \cdot V_B}{M_B}$$

COMPRENDRE
Numériquement, $n_B = \dfrac{0{,}79 \times 12{,}8}{46} = 0{,}22$ mol, égale à n_A : c'est pourquoi la question suivante parle de mélange équimolaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.79 \times 12.8}{46} \approx 0.2198261$

2.2.4 Le mélange est équimolaire. Calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles $n_A = n_B = 0{,}22$ mol ; $m_E = 14{,}8$ g ; $M_E = 116$ g · mol^{-1} ; aide : $\frac{14{,}8}{116 \times 0{,}22} = 5{,}8 \times 10^{-1}$

D'après l'équation, une mole d'acide et une mole d'alcool donnent une mole d'ester. Le mélange étant équimolaire, si la réaction était totale : $n_{E,\max} = n_A = 0{,}22$ mol.

Quantité d'ester obtenue : $n_E = \frac{m_E}{M_E}$.

$$\eta = \frac{n_E}{n_{E,\max}} = \frac{m_E}{M_E \cdot n_A} = \frac{14{,}8}{116 \times 0{,}22} = 5{,}8 \times 10^{-1}$$

$\eta = 58\ \%$

PIÈGE
Diviser par la masse d'acide ou d'alcool : le rendement compare des quantités de matière d'ester, ou des masses d'ester ($m_{E,\max} = 0{,}22 \times 116 = 25{,}5$ g).

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, imposés par $n_A = 0{,}22$ mol. Le rendement est inférieur aux 67 % de l'équilibre : une partie de l'ester est perdue lors de la décantation, du lavage et du séchage.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{14.8}{116} \approx 0.1275862$

$\frac{14.8}{116 \times 0.22} \approx 0.5799373$

2.2.5 Parmi les trois propositions, laquelle ou lesquelles permettent d'augmenter la quantité maximale d'ester produit ?

Les **propositions 1 et 3** le permettent ; la proposition 2 ne le permet pas.

PIÈGE
Choisir la proposition 2 : doubler le catalyseur accélère la réaction mais ne change pas la quantité finale d'ester.

COMPRENDRE
Un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester. Avec l'anhydride, la réaction devient totale. Le catalyseur ne fait qu'atteindre plus vite le même état final.

Spécialité : Un arôme alimentaire

Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Vrai ou faux : la formule semi-développée du réactif A est a. CH_3-COOH ; b. CH_3-OH ; c. $CH_3-CO-O-CO-CH_3$.

Données utiles équation : isoeugénol + A = acétate d'isoeugénol + acide éthanoïque

a. **FAUX** : un acide carboxylique réagissant avec l'alcool donnerait de l'eau comme second produit, pas de l'acide éthanoïque.

b. **FAUX** : le méthanol n'apporte pas le groupe acétyle CH_3-CO^- de l'ester.

c. **VRAI** : A est l'anhydride éthanoïque. Il cède un groupe CH_3-CO^- à l'oxygène du groupe $-OH$ de l'isoeugénol et libère une molécule d'acide éthanoïque. Conservation des éléments :

$$C_{10}H_{12}O_2 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_{12}H_{14}O_3 + C_2H_4O_2$$

C : $10+4=12+2$; H : $12+6=14+4$; O : $2+3=3+2$.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI (anhydride éthanoïque)

PIÈGE
Répondre a. par réflexe « estérification = acide + alcool ». Le second produit est l'acide éthanoïque et non l'eau : c'est la signature d'un anhydride d'acide.

MÉTHODE
Pour identifier un réactif manquant, comparer les produits aux réactifs connus : ce qui apparaît dans les produits doit venir de A. Vérifier ensuite la conservation de chaque élément.

1.2 Vrai ou faux (sans justification) : a. la réaction alcool + anhydride d'acide est totale ; b. la réaction acide carboxylique + alcool est limitée ; c. le taux d'avancement final de la réaction alcool + anhydride est inférieur à 1 ; d. celui de la réaction alcool + acide carboxylique est inférieur à 1.

a. **VRAI**

b. **VRAI**

c. **FAUX**

d. **VRAI**

a. VRAI ; b. VRAI ; c. FAUX ; d. VRAI

COMPRENDRE
Une réaction totale a un taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$; une réaction limitée a $\tau < 1$. Les affirmations a et c se contredisent, b et d disent la même chose.

MÉTHODE
Remplacer l'acide par son anhydride rend l'estérification totale et plus rapide : c'est le moyen d'améliorer le rendement sans ajouter de réactif en excès.

2.1.1 Vrai ou faux : la molécule d'acétate de vanilline contient le groupe caractéristique a. acide carboxylique ; b. alcool ; c. ester.

a. **FAUX** : il n'y a pas de groupe $-COOH$ dans la molécule.

b. **FAUX** : il n'y a pas de groupe $-OH$ dans la molécule.

c. **VRAI** : la molécule contient l'enchaînement $-O-CO-CH_3$, c'est-à-dire $R-CO-O-R'$: un atome de carbone lié à la fois à un atome d'oxygène par une double liaison et à un autre atome d'oxygène lui-même lié à un atome de carbone.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI (groupe ester)

PIÈGE
Confondre la vanilline, qui porte un groupe $-OH$, et l'acétate de vanilline, qui n'en porte pas. La molécule contient aussi un groupe aldéhyde et un groupe éther-oxyde $-O-CH_3$, non proposés.

2.1.2 Vrai ou faux : la transformation décrite est a. une estérification ; b. une hydrolyse ; c. une saponification.

a. **FAUX** : un ester est un réactif et non un produit.

b. **VRAI** : l'ester réagit avec l'eau et donne un acide carboxylique (acide éthanoïque) et un composé à groupe $-\mathrm{OH}$ (vanilline) : c'est l'hydrolyse d'un ester, réaction inverse de l'estérification.

c. **FAUX** : une saponification se fait avec une base (ions hydroxyde HO^-) et donne un ion carboxylate ; ici le milieu est acide.

a. FAUX ; b. VRAI (hydrolyse) ; c. FAUX

COMPRENDRE
L'acide chlorhydrique ne figure pas dans l'équation : il sert de catalyseur. L'eau en large excès déplace l'équilibre vers la formation de la vanilline.

2.1.3 Vrai ou faux : l'éthanol du protocole a. est un réactif ; b. est un solvant de l'acétate de vanilline ajouté pour favoriser la synthèse.

Données utiles solubilité de l'acétate de vanilline : faible dans l'eau, bonne dans l'éthanol ; éthanol : bonne solubilité dans l'eau

a. **FAUX** : l'éthanol n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

b. **VRAI** : l'acétate de vanilline est peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol, lui-même miscible à l'eau. L'éthanol dissout donc l'acétate de vanilline et le met en contact avec l'eau : la réaction est favorisée.

a. FAUX ; b. VRAI (solvant)

PIÈGE
Croire que l'éthanol réagit parce qu'il est un alcool : seuls les corps présents dans l'équation sont des réactifs.

2.1.4 Vrai ou faux : la transformation décrite en 2.1 s'effectue avec le montage a., b. ou c.

a. **VRAI** : c'est un montage de chauffage à reflux (ballon, chauffe-ballon, réfrigérant à boules vertical). Le chauffage accélère la réaction ; les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, sans perte de matière.

b. **FAUX** : chauffage sans réfrigérant, les vapeurs (éthanol notamment) s'échapperaient.

c. **FAUX** : c'est un montage de distillation, qui sépare les constituants au lieu de les laisser réagir.

a. VRAI (chauffage à reflux) ; b. FAUX ; c. FAUX

PIÈGE
Justifier le reflux par la seule accélération de la réaction : il faut aussi dire que la condensation des vapeurs évite les pertes de réactifs et de solvant.

2.2.1 Vrai ou faux (sans justification) : une ampoule à décanter permet de a. séparer une phase solide d'une phase liquide ; b. séparer deux phases liquides non miscibles.

a. **FAUX**

b. **VRAI**

a. FAUX ; b. VRAI

COMPRENDRE
Pour séparer un solide d'un liquide, on filtre (filtration simple ou sous vide), comme en 2.3 après le séchage sur sulfate de magnésium.

2.2.2 Vrai ou faux : la vanilline se trouve a. dans la phase organique ; b. dans la phase aqueuse.

Données utiles vanilline : solubilité faible dans l'eau, élevée dans le dichlorométhane ; dichlorométhane : quasi-nulle dans l'eau

Le dichlorométhane, quasi insoluble dans l'eau, forme une phase organique distincte de la phase aqueuse.

a. **VRAI** : la vanilline est beaucoup plus soluble dans le dichlorométhane (solubilité élevée) que dans l'eau (solubilité faible) : elle passe dans la phase organique.

b. **FAUX**

a. VRAI (phase organique) ; b. FAUX

MÉTHODE
Choix d'un solvant extracteur : non miscible à l'eau, et l'espèce à extraire y est beaucoup plus soluble que dans l'eau. Les espèces indésirables (ici les acides) doivent y être peu solubles.

2.2.3 Vrai ou faux : le schéma de la décantation terminée est a. (phase organique en haut) ou b. (phase aqueuse en haut).

Données utiles $\rho_{\text{dichlorométhane}} = 1{,}3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

a. **FAUX**

b. **VRAI** : la phase organique est constituée essentiellement de dichlorométhane, de masse volumique $1{,}3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, supérieure à celle de la phase aqueuse (proche de celle de l'eau, $1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). La phase la plus dense se place en bas : la phase organique est en dessous de la phase aqueuse.

a. FAUX ; b. VRAI (phase organique en bas)

PIÈGE
Placer toujours la phase organique en haut par habitude (cas de l'éther ou du cyclohexane). Seule la comparaison des masses volumiques permet de conclure.

2.3 Vrai ou faux : le rendement de la transformation est a. 3,1 % ; b. 19 % ; c. 32 % ; d. 60 %.

Données utiles $n = 7{,}7$ mmol d'acétate de vanilline ; eau en large excès ; $n' = 2{,}5$ mmol de vanilline obtenue

D'après l'équation, une mole d'acétate de vanilline donne une mole de vanilline. L'eau étant en excès, l'acétate de vanilline est le réactif limitant : $n_{\text{max}} = n = 7{,}7$ mmol.

$$\eta = \frac{n'}{n_{\text{max}}} = \frac{2{,}5}{7{,}7} = 0{,}32 = 32\ \%$$

a. **FAUX** ; b. **FAUX** ; d. **FAUX**

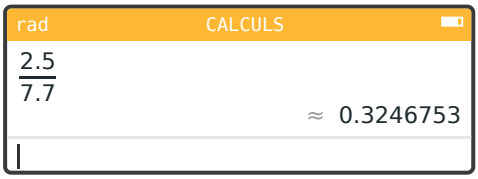
c. **VRAI** : $\eta = 32\ \%$.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI ($\eta = 32\ \%$) ; d. FAUX

PIÈGE
Diviser par une masse : $\frac{1{,}5}{2{,}5}$ mélange des grammes et des millimoles. Le rendement compare des quantités de matière d'une même espèce.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme n et n'. Un rendement est toujours inférieur à 1 : 3,1 correspond au rapport inversé. Le rendement modeste s'explique par les pertes lors de l'extraction et par l'équilibre d'hydrolyse.

À LA CALCULATRICE



3 Vrai ou faux : le (ou les) chromatogramme(s) possible(s) est (sont) a., b., c. Dépôts : (1) arôme artificiel de vanille ; (2) vanilline pure ; (3) phase récupérée après extraction.

a. **VRAI** : la vanilline pure (2) donne une seule tache ; l'extrait d'arôme (1) et la phase récupérée (3) présentent chacun une tache à la même hauteur, donc ils contiennent de la vanilline. La seconde tache de (3) indique une autre espèce, par exemple de l'acétate de vanilline n'ayant pas réagi (rendement de 32 %).

b. **FAUX** : la tache de (3) n'est pas à la hauteur de celle de la vanilline pure (2) ; la synthèse n'aurait pas produit de vanilline, ce qui contredit 2.3.

c. **FAUX** : aucune tache de (3) n'est à la hauteur de celle de la vanilline pure (2).

a. VRAI ; b. FAUX ; c. FAUX

COMPRENDRE
Une espèce pure donne une seule tache ; un dépôt qui en donne plusieurs est un mélange. L'arôme artificiel (1) en contient plusieurs, dont la vanilline.

MÉTHODE
Une espèce est identifiée dans un mélange si une tache du mélange est à la même hauteur (même rapport frontal) que la tache de l'espèce pure, éluées dans les mêmes conditions.