# Corrigé complet — Bac S 2009 Polynésie (ancien programme)

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


| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ex 1 | **étude expérimentale de dipôles électriques**<br>Circuit RC série · Constante de temps · Bobine et circuit RL · Oscillations électriques libres amorties · Énergies dans un circuit RLC | 6 pts | 1 h 18 | 19 questions | p. 2 |
| Ex 2 | **Et vogue mon bateau !**<br>Oxydoréduction et corrosion · Pile et anode sacrificielle · Quantité d'électricité · Célérité d'une onde · Période et longueur d'onde · Diffraction | 6 pts | 1 h 18 | 19 questions | p. 8 |
| Ex 3 | **étude d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium**<br>Couple acide-base de Brønsted · Diagramme de prédominance · Titrage avec indicateur coloré · Taux d'avancement final · Constante d'acidité et pKA | 4 pts | 52 min | 14 questions | p. 14 |
| Ex 4 | **Spécialité : A propos de conservateurs**<br>Couple acide-base et diagramme de prédominance · Chauffage à reflux · Tableau d'avancement et réactif limitant · Extraction liquide-liquide · Rendement d'une synthèse | 4 pts | 52 min | 12 questions | p. 18 |


**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.

# étude expérimentale de dipôles électriques

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

**1.1.1** À quels points A, B, D ou M relier les voies 1 et 2 et la masse de l'interface pour visualiser $u_C$ sur la voie 1 et $E$ sur la voie 2 ?

Une voie mesure la tension entre le point où elle est branchée et la masse. Les flèches de $u_C$ et de $E$ partent toutes deux du fil du bas : $u_C = u_{DM}$ et $E = u_{AM}$.

Masse en M ; voie 1 en D ($u_C$) ; voie 2 en A ($E$).

**PIÈGE**
Brancher la voie 1 en B : on mesurerait $u_{BM} = u_R + u_C$, soit $E$ dès que l'interrupteur est fermé, et non $u_C$.

**1.1.2** Qualifier les deux régimes de fonctionnement du circuit (périodique, permanent, pseudo-périodique, transitoire) et préciser les dates qui les limitent.

**Données utiles** document 1 de l'annexe

Sur le document 1, $u_C$ croît de 0 à 4,0 V puis reste confondue avec la droite $E$.

- De $t = 0$ à $t \approx 6$ ms, $u_C$ varie : régime **transitoire**.
- Au-delà de $t \approx 6$ ms, $u_C$ est constante, égale à $E$ : régime **permanent**.

Transitoire de 0 à 6 ms environ, permanent ensuite.

**COMPRENDRE**
La frontière se lit à l'œil : toute valeur entre 5 et 6 ms est acceptable. Elle correspond à environ $5\tau$, durée au bout de laquelle la charge dépasse 99 %.

**1.1.3** Quel phénomène physique se produit pendant le premier régime ?

La tension $u_C$ augmente, donc la charge $q = C\,u_C$ portée par l'armature augmente.

Pendant le régime transitoire, le condensateur se charge.

**1.2.1** Déterminer graphiquement la valeur de la constante de temps $\tau$ en expliquant la méthode employée.

**Données utiles** $E = 4{,}0$ V ; document 1 de l'annexe

À la date $t = \tau$, la tension aux bornes du condensateur atteint 63 % de sa valeur finale :

$u_C(\tau) = 0{,}63 \times E = 0{,}63 \times 4{,}0 = 2{,}5$ V

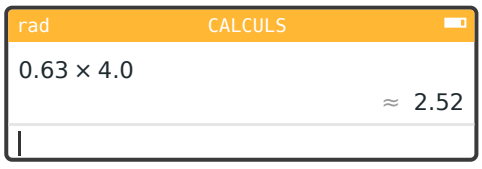
On trace l'horizontale d'ordonnée 2,5 V ; elle coupe la courbe $u_C = f(t)$ en un point dont l'abscisse est $\tau$.

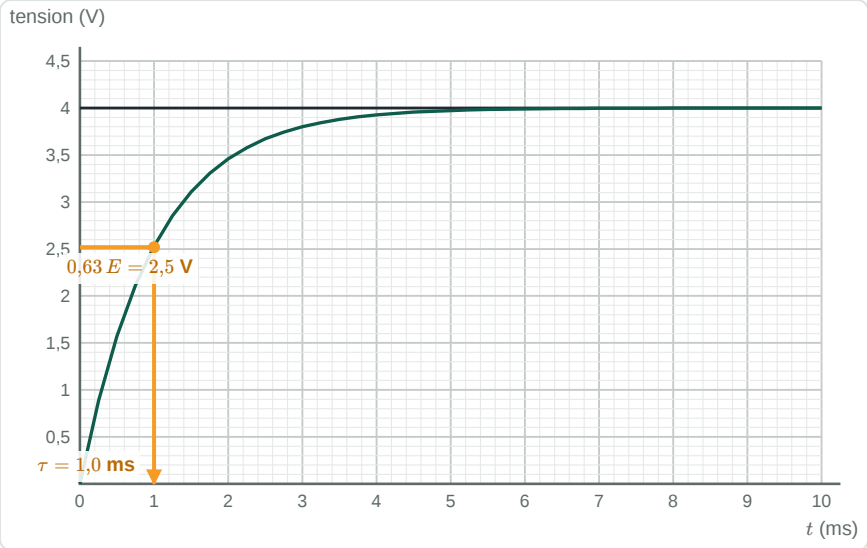
$\tau = 1{,}0$ ms

**COMPRENDRE**
Le 63 % vient de $u_C(\tau) = E\,(1 - e^{-1})$. Deux chiffres significatifs suffisent, comme pour $E$ et $C$.

**MÉTHODE**
Autre tracé possible : la tangente à la courbe à l'origine coupe l'asymptote $u_C = E$ à la date $t = \tau$. Elle est moins précise, car la tangente est délicate à placer.

**À LA CALCULATRICE**






**1.2.1** · Document 1 complété : lecture de $\tau$ à 63 % de $E$

**1.2.2** Donner l'expression littérale de $\tau$ en fonction des caractéristiques du circuit et en déduire la valeur de la résistance $R$.

**Données utiles** $C = 1{,}0\ \mu\text{F}$ ; $\tau = 1{,}0$ ms (1.2.1)

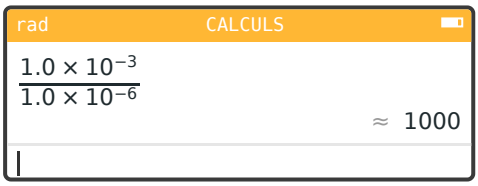
Pour un dipôle RC série : $\tau = RC$, donc $R = \dfrac{\tau}{C}$.

$$R = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-6}}$$

$$\boxed{R = 1{,}0 \times 10^{3}\ \Omega = 1{,}0\ \text{k}\Omega}$$

**PIÈGE**
Laisser $\tau$ en millisecondes ou $C$ en microfarads : la résistance n'est en ohms que si $\tau$ est en secondes et $C$ en farads.

**À LA CALCULATRICE**




**1.3** Donner la relation liant $E$, $u_R$ et $u_C$, exprimer $u_R$ en fonction de $i$, en déduire $i$ en fonction de $E$, $u_C$ et $R$, puis calculer $i$ aux dates $t_1 = 0$ ms et $t_2 = 9$ ms.

**Données utiles** $E = 4{,}0$ V ; $R = 1{,}0 \times 10^3\ \Omega$ (1.2.2) ; document 1 : $u_C(t_1) = 0$ V et $u_C(t_2) = 4{,}0$ V

Loi d'additivité des tensions, interrupteur fermé : $E = u_R + u_C$.

Loi d'Ohm, le conducteur ohmique étant fléché en convention récepteur : $u_R = Ri$.

Donc $E = Ri + u_C$, soit $i = \dfrac{E - u_C}{R}$.

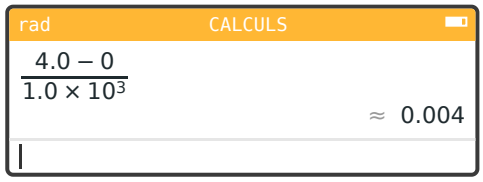
À $t_1 = 0$ ms : $i(t_1) = \dfrac{4{,}0 - 0}{1{,}0 \times 10^3} = 4{,}0 \times 10^{-3}$ A

À $t_2 = 9$ ms : $i(t_2) = \dfrac{4{,}0 - 4{,}0}{1{,}0 \times 10^3} = 0$ A

$$\boxed{i(t_1) = 4{,}0\ \text{mA et } i(t_2) = 0\ \text{A}}$$

**COMPRENDRE**
À $t = 0$ le condensateur est déchargé : toute la tension $E$ est aux bornes de $R$ et le courant est maximal. Une fois chargé, il se comporte comme un interrupteur ouvert.

**À LA CALCULATRICE**



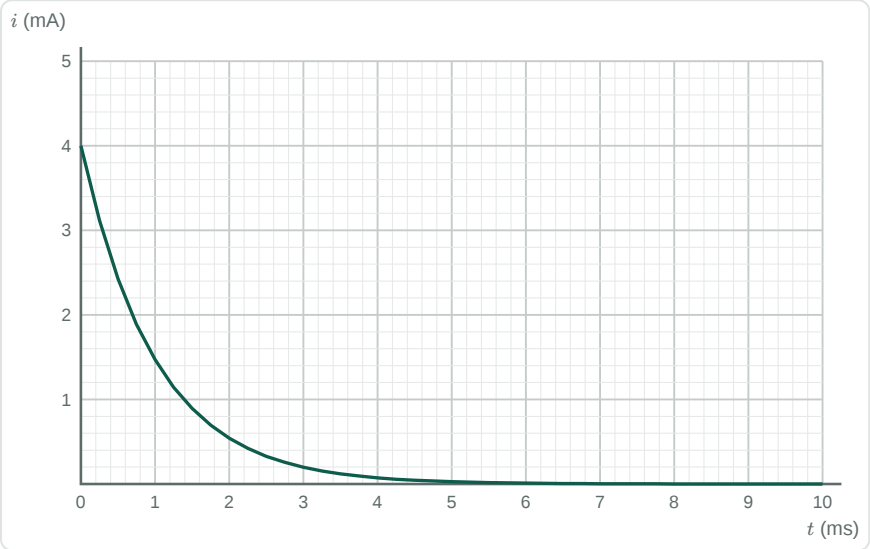
**1.4** Sans considération d'échelle, représenter l'allure de la courbe $i = f(t)$.

**Données utiles** $i(0) = 4{,}0$ mA et $i(9\ \text{ms}) = 0$ A (1.3)

Comme $i = \dfrac{E - u_C}{R}$ et que $u_C$ croît de 0 à $E$, l'intensité part de sa valeur maximale $\dfrac{E}{R}$ à $t = 0$, puis décroît de moins en moins vite et tend vers zéro.

Courbe décroissante, de $\dfrac{E}{R}$ à $t = 0$ vers 0 en régime permanent (voir figure).

**PIÈGE**
Faire partir la courbe de l'origine, comme celle de $u_C$. L'intensité est discontinue à la fermeture de l'interrupteur : elle passe instantanément de 0 à $E/R$.




**1.4** · Allure de $i = f(t)$ : décroissance de $E/R$ vers zéro

**2.1** Quel est l'intérêt de relever la tension $u_{R'}$ aux bornes du conducteur ohmique ?

**Données utiles** $R' = 10\ \Omega$

D'après la loi d'Ohm, $u_{R'} = R'\,i$ : cette tension est proportionnelle à l'intensité du courant.

Relever $u_{R'}$ donne accès à l'intensité : $i = \dfrac{u_{R'}}{R'}$, calculée par le tableur.

**COMPRENDRE**
Une interface d'acquisition ne mesure que des tensions. Pour suivre une intensité, on passe toujours par la tension aux bornes d'un conducteur ohmique de résistance connue.

**2.2** Quel phénomène physique la courbe $i = f(t)$ met-elle en évidence ? Quel élément du circuit en est la cause ?

**Données utiles** document 2 de l'annexe

À la fermeture de l'interrupteur, l'intensité n'atteint pas immédiatement sa valeur finale : elle croît progressivement pendant 4 ms environ.

Retard à l'établissement du courant, dû à la bobine, qui s'oppose aux variations de l'intensité.

**COMPRENDRE**
La bobine et le circuit RL ne figurent plus au programme actuel de la spécialité, qui se limite au circuit RC. Cette partie se traite dans le cadre du programme de 2009.

**2.3** En appliquant la loi d'additivité des tensions, déterminer l'équation différentielle vérifiée par l'intensité $i$ du courant.

On note $u_L$ la tension aux bornes de la bobine, fléchée en convention récepteur comme $u_{R'}$.

Loi d'additivité des tensions : $E = u_L + u_{R'}$.

Pour la bobine : $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + r\,i$. Pour le conducteur ohmique : $u_{R'} = R'\,i$.

$$E = L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + (R' + r)\,i$$

**PIÈGE**
Oublier le terme $r\,i$ : la bobine est réelle, elle possède une résistance interne. C'est précisément $r$ que l'on cherche à la question 2.5.

**2.4** En régime permanent, $i$ vaut $I_P$. Que devient l'équation différentielle ?

En régime permanent, l'intensité est constante : $i = I_P$, donc $\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = 0$.

$$E = (R' + r)\,I_P$$

**COMPRENDRE**
En régime permanent, la bobine se comporte comme un simple conducteur ohmique de résistance $r$ : son inductance ne joue plus aucun rôle.

**2.5** En déduire l'expression littérale de la résistance $r$ de la bobine, puis déterminer sa valeur à l'aide du document 2.

**Données utiles** $E = 4{,}0$ V ; $R' = 10\ \Omega$ ; document 2 : $I_P = 290$ mA

De $E = (R' + r)\,I_P$ on tire $R' + r = \dfrac{E}{I_P}$, soit $r = \dfrac{E}{I_P} - R'$.

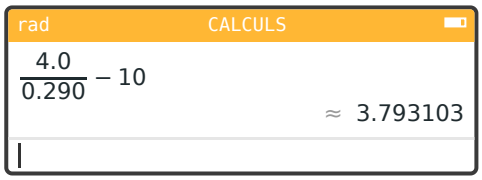
Sur le document 2, le palier de la courbe donne $I_P = 290\ \text{mA} = 0{,}290\ \text{A}$.

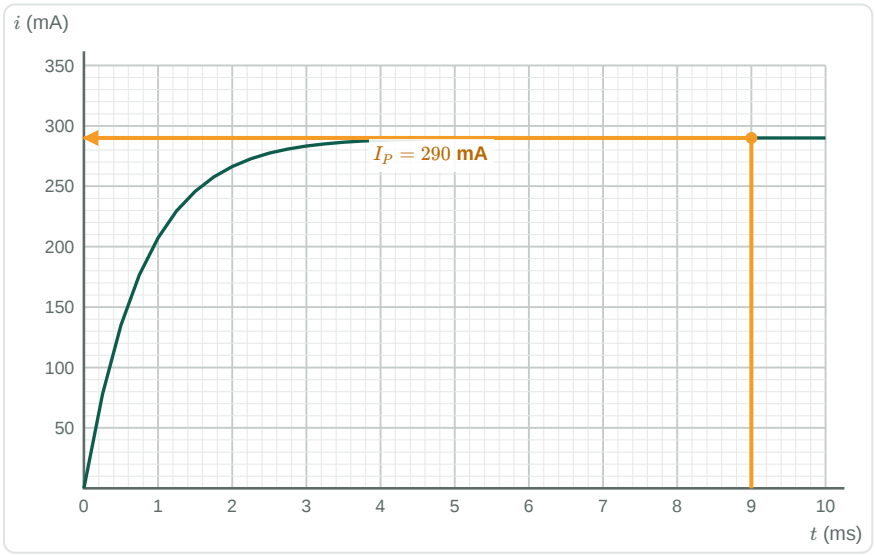
$$r = \frac{4{,}0}{0{,}290} - 10$$

$$r = 3{,}8\ \Omega$$

**PIÈGE**
Laisser $I_P$ en milliampères : on trouverait une résistance négative. La lecture du palier compte aussi : avec 300 mA, on obtiendrait 3,3 Ω.

**À LA CALCULATRICE**




**2.5** · Document 2 complété : lecture de $I_P$ sur le palier

**3.1** Quel phénomène physique se produit lorsque l'interrupteur est en position 1 ? Est-il lent ou instantané ? Justifier.

En position 1, le condensateur est relié directement au générateur : il se charge jusqu'à $u_C = E'$.

La branche de charge ne contient aucun conducteur ohmique ; sa résistance, celle des fils, est quasi nulle. La constante de temps $\tau = R\,C$ est donc pratiquement nulle.

Charge du condensateur, quasi instantanée car la résistance du circuit de charge est négligeable.

**3.2** Avec le vocabulaire proposé, décrire le phénomène qui se produit dans le circuit quand l'interrupteur est basculé en position 2.

**Données utiles** graphique $u_C = f(t)$

La tension $u_C$ change de signe régulièrement : le condensateur se décharge dans la bobine, puis se recharge en sens inverse, et ainsi de suite. L'amplitude diminue (environ 3,3 V, puis 2,9 V, puis 2,6 V). Aucun générateur n'est présent dans le circuit.

Le circuit est le siège d'**oscillations électriques libres amorties** (régime pseudo-périodique).

**COMPRENDRE**
« Libres » : aucun générateur n'impose sa fréquence. « Amorties » : l'amplitude décroît. Les oscillations du circuit RLC ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.

**3.3.1** Donner les expressions littérales de l'énergie électrique $E_e$ du condensateur et de l'énergie magnétique $E_m$ de la bobine.

$$E_e = \frac{1}{2}\,C\,u_C^2 \text{ et } E_m = \frac{1}{2}\,L\,i^2$$

**PIÈGE**
Oublier un carré ou le facteur $\frac{1}{2}$. Les deux énergies sont toujours positives, alors que $u_C$ et $i$ changent de signe.

**3.3.2** En respectant les conventions du schéma, exprimer $i$ en fonction de la dérivée de $u_C$ par rapport au temps.

Sur la figure 3, la flèche de $i$ arrive sur l'armature qui porte la charge $q$ : $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$.

La flèche de $u_C$ pointe vers cette même armature : $q = C\,u_C$.

La capacité $C$ étant constante :

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

**PIÈGE**
Si la flèche de $i$ quittait l'armature portant $q$, on aurait $i = -\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$. Le signe se décide toujours en regardant le schéma.

**3.4.1** En justifiant, attribuer les grandeurs $E_e$ et $E_m$ aux courbes a et b.

**Données utiles** à $t = 0$ : $u_C = 3{,}3$ V (graphique de 3.2)

À $t = 0$, le condensateur est chargé : $u_C \neq 0$, donc $E_e = \dfrac{1}{2}\,C\,u_C^2$ est maximale. La courbe a, qui part de sa valeur maximale, représente $E_e$.

À $t = 0$, aucun courant ne circule encore : $i = 0$, donc $E_m = \dfrac{1}{2}\,L\,i^2 = 0$. La courbe b, qui part de l'origine, représente $E_m$.

Courbe a : $E_e$ ; courbe b : $E_m$.

**3.4.2** Donner les valeurs de $E_e$ et $E_m$ aux dates $t_1 = 0{,}5$ ms et $t_2 = 2{,}0$ ms, puis comparer les variations simultanées des deux énergies entre ces dates.

**Données utiles** courbes $E_e(t)$ et $E_m(t)$

Lecture graphique :

- à $t_1 = 0{,}5$ ms : $E_e(t_1) = 0\ \mu$J et $E_m(t_1) = 4{,}5\ \mu$J ;
- à $t_2 = 2{,}0$ ms : $E_e(t_2) = 2{,}7\ \mu$J et $E_m(t_2) = 0\ \mu$J.

Variations entre $t_1$ et $t_2$ :

$\Delta E_e = 2{,}7 - 0 = +2{,}7\ \mu$J $\qquad$ $\Delta E_m = 0 - 4{,}5 = -4{,}5\ \mu$J

$\Delta E_e = +2{,}7\ \mu$J et $\Delta E_m = -4{,}5\ \mu$J : la bobine perd plus d'énergie que le condensateur n'en gagne.

**PIÈGE**
Comparer seulement les valeurs absolues. Une variation a un signe : préciser qui gagne et qui perd de l'énergie.

**COMPRENDRE**
Quand une énergie est maximale, l'autre est nulle : condensateur et bobine s'échangent l'énergie. La lecture est cohérente avec 3.2 : $u_C(t_1) = 0$ et $u_C(t_2) \approx 2{,}3$ V.

**3.4.3** Comment évolue l'énergie totale du circuit entre les dates $t_1$ et $t_2$ ? À quoi cette évolution est-elle due ?

**Données utiles** valeurs lues en 3.4.2

L'énergie totale du circuit est $E_T = E_e + E_m$.

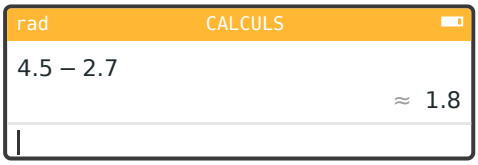
$E_T(t_1) = 0 + 4{,}5 = 4{,}5\ \mu$J $\qquad$ $E_T(t_2) = 2{,}7 + 0 = 2{,}7\ \mu$J

L'énergie totale a diminué de 1,8 µJ. Cette énergie a été dissipée par effet Joule, sous forme de transfert thermique, dans la résistance $r$ de la bobine.

L'énergie totale diminue, de 4,5 µJ à 2,7 µJ, à cause de l'effet Joule dans la résistance $r$.

**COMPRENDRE**
C'est cette perte qui explique l'amortissement observé en 3.2. Avec une bobine idéale ($r = 0$), l'énergie totale resterait constante et les oscillations seraient périodiques.

**À LA CALCULATRICE**



# Et vogue mon bateau !

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

**1.1** Écrire, en milieu acide, les deux demi-équations dans le sens où elles se produisent et préciser pour chacune s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

**Données utiles** couples $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$

Le fer est oxydé : il cède des électrons.

$Fe(s) = Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ (**oxydation**)

Le dioxygène, oxydant de l'autre couple, capte ces électrons.

$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- = 2H_2O(l)$ (**réduction**)

Oxydation du fer : $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ ; réduction du dioxygène : $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

**PIÈGE**
Écrire la demi-équation du fer dans le sens du couple ($Fe^{2+} + 2e^- = Fe$) : l'énoncé demande le sens réel, celui où le fer disparaît.

**MÉTHODE**
Équilibrer une demi-équation en milieu acide : l'élément principal, puis O avec $H_2O$, puis H avec $H^+$, enfin les charges avec des électrons.

**1.2** Écrire l'équation de la réaction de corrosion.

Le dioxygène capte 4 électrons, un atome de fer en cède 2 : on multiplie la demi-équation du fer par 2, puis on additionne.

$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) = 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$

**COMPRENDRE**
Aucun électron ne doit rester dans le bilan. Vérification rapide des charges : $4+$ à gauche, $2 \times 2+ = 4+$ à droite.

**2.1.1** Sur le schéma de la pile (document 1), indiquer la polarité des électrodes, le sens du courant $I$ et le sens de circulation des électrons.

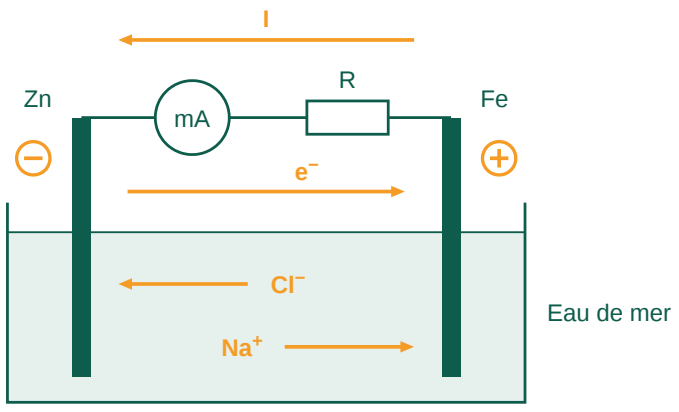
D'après le schéma conventionnel, le zinc est la borne négative et le fer la borne positive.

Dans le circuit extérieur (fil, milliampèremètre, résistance), le courant sort de la borne $+$ : il va du fer vers le zinc.

Les électrons se déplacent en sens inverse du courant : du zinc vers le fer.

Zn : pôle $-$ ; Fe : pôle $+$ ; $I$ du fer vers le zinc dans le fil ; électrons du zinc vers le fer.

**COMPRENDRE**
Le zinc s'oxyde et libère des électrons dans le fil : c'est l'anode, pôle négatif d'une pile. Ces électrons sont consommés sur le fer, la cathode.




**2.1.1** · Document 1 complété (questions 2.1.1 et 2.1.2)

**2.1.2** Préciser vers quelle électrode se dirige chacun des ions $\mathrm{Na}^+$ et $\mathrm{Cl}^-$ de l'eau de mer.

Dans la solution, le courant est porté par les ions. Les cations se déplacent dans le sens du courant, les anions en sens inverse. Dans l'eau, le courant va du zinc vers le fer (le circuit est fermé).

Autre lecture : autour du zinc apparaissent des cations $\mathrm{Zn}^{2+}$, compensés par l'arrivée d'anions ; autour du fer, des ions $\mathrm{H}^+$ disparaissent, ce que compense l'arrivée de cations.

Les ions $\mathrm{Na}^+$ vont vers l'électrode de fer, les ions $\mathrm{Cl}^-$ vers l'électrode de zinc.

**PIÈGE**
Faire circuler des électrons dans l'eau. Les électrons ne quittent pas les métaux ; dans la solution, seuls les ions se déplacent.

**2.2** À l'aide du schéma conventionnel de la pile, montrer que l'équation de la réaction est $\mathrm{Zn(s)} + 2\,\mathrm{H}^+\mathrm{(aq)} = \mathrm{H_2(g)} + \mathrm{Zn}^{2+}\mathrm{(aq)}$.

Le schéma conventionnel fait apparaître les couples $\mathrm{Zn}^{2+}\mathrm{(aq)}/\mathrm{Zn(s)}$ et $\mathrm{H}^+\mathrm{(aq)}/\mathrm{H_2(g)}$.

Au pôle négatif, le zinc fournit les électrons : $\mathrm{Zn(s)} = \mathrm{Zn}^{2+}\mathrm{(aq)} + 2\,\mathrm{e}^-$ (oxydation).

Au pôle positif, les électrons arrivent sur le fer, qui ne réagit pas ; ils sont captés par les ions $\mathrm{H}^+$ de la solution : $2\,\mathrm{H}^+\mathrm{(aq)} + 2\,\mathrm{e}^- = \mathrm{H_2(g)}$ (réduction).

Chaque demi-équation met en jeu 2 électrons : on additionne membre à membre.

$\mathrm{Zn(s)} + 2\,\mathrm{H}^+\mathrm{(aq)} = \mathrm{H_2(g)} + \mathrm{Zn}^{2+}\mathrm{(aq)}$ : c'est l'équation attendue.

**COMPRENDRE**
Le fer ne sert que de conducteur : il reçoit les électrons du zinc au lieu de céder les siens. Le zinc est consommé à sa place, d'où le nom d'anode « sacrificielle ».

**2.3.1** Le courant d'intensité $I$ étant constant, exprimer la quantité d'électricité $Q$ échangée pendant la durée $\Delta t$.

$Q = I \times \Delta t$, avec $Q$ en coulombs (C), $I$ en ampères (A) et $\Delta t$ en secondes (s).

**2.3.2** Exprimer $Q$ en fonction de $n_e$ et du Faraday $F$. En déduire $n_e$ en fonction de $I$, $\Delta t$ et $F$.

Une mole d'électrons transporte la charge $F$, donc $n_e$ moles transportent $Q = n_e \times F$.

En égalant les deux expressions de $Q$ : $n_e \times F = I \times \Delta t$.

$Q = n_e \times F$ d'où $n_e = \dfrac{I \times \Delta t}{F}$

**2.3.3** Donner la relation entre la quantité de zinc disparue $n_{\mathrm{Zn}}$ et la quantité d'électrons qui circulent. En déduire l'expression de $n_{\mathrm{Zn}}$ pour une durée $\Delta t$.

D'après $\mathrm{Zn(s)} = \mathrm{Zn}^{2+}\mathrm{(aq)} + 2\,\mathrm{e}^-$, la disparition d'une mole de zinc libère deux moles d'électrons : $n_{\mathrm{Zn}} = \dfrac{n_e}{2}$.

$n_{\mathrm{Zn}} = \dfrac{n_e}{2} = \dfrac{I \times \Delta t}{2F}$

**PIÈGE**
Inverser le facteur 2 et écrire $n_{\mathrm{Zn}} = 2\,n_e$. Il y a deux fois plus d'électrons échangés que d'atomes de zinc consommés.

**2.3.4** Établir l'expression de la masse $m_{Zn}$ de zinc disparue pendant $\Delta t$, puis calculer sa valeur.

**Données utiles** $I = 0{,}25$ A ; $F = 9{,}65 \times 10^4$ C · mol$^{-1}$ ; $M_{Zn} = 65{,}4$ g · mol$^{-1}$ ; $\Delta t = 60$ jours ; $n_{Zn}$ (2.3.3)

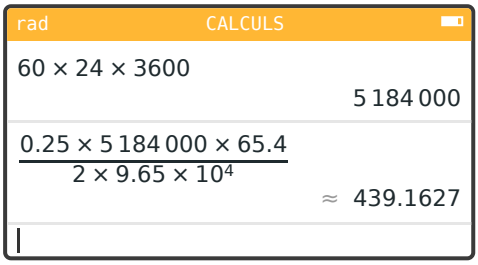
$m_{Zn} = n_{Zn} \times M_{Zn}$, soit $m_{Zn} = \dfrac{I \times \Delta t \times M_{Zn}}{2F}$

Durée en secondes : $\Delta t = 60 \times 24 \times 3600 = 5{,}184 \times 10^6$ s.

$$m_{Zn} = \frac{0{,}25 \times 5{,}184 \times 10^6 \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} = 4{,}4 \times 10^2 \text{ g}$$

$m_{Zn} = 4{,}4 \times 10^2$ g : environ 440 g de zinc consommés en 60 jours.

**À LA CALCULATRICE**




**PIÈGE**
Laisser $\Delta t$ en jours ou en heures. Avec $I$ en ampères et $F$ en C · mol$^{-1}$, la durée doit être en secondes.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme $I = 0{,}25$ A, la donnée la moins précise. Cette masse explique pourquoi les plaques de zinc d'une coque doivent être remplacées régulièrement.

**3.1** L'onde formée à la surface de l'eau est-elle longitudinale ou transversale ? Justifier.

Au passage de l'onde, l'eau de la surface se soulève puis s'abaisse : la déformation est verticale. L'onde, elle, se propage horizontalement, à la surface de l'eau.

La direction de la perturbation est perpendiculaire à la direction de propagation.

L'onde est **transversale**.

**MÉTHODE**
Comparer deux directions : celle du déplacement de la matière et celle de la propagation. Perpendiculaires : onde transversale. Identiques : onde longitudinale.

**3.2.1** Associer à chaque position a et b du front de l'onde l'instant $t_1$ ou $t_2$ correspondant. Justifier.

**Données utiles** $t_2 - t_1 = 3{,}0$ s ; cercle b à l'intérieur du cercle a

L'onde part du point de chute de l'ancre et s'en éloigne : le rayon du front d'onde augmente au cours du temps.

Comme $t_2 > t_1$, le petit cercle correspond à l'instant le plus ancien.

Position b (petit cercle) : instant $t_1$ ; position a (grand cercle) : instant $t_2$.

**3.2.2** Déterminer la célérité $v$ de l'onde.

**Données utiles** schéma à l'échelle 1/100 ; $t_2 - t_1 = 3{,}0$ s

Entre $t_1$ et $t_2$, le front d'onde avance de la distance $d$ qui sépare les deux cercles (différence des rayons).

Mesure sur le schéma : 1,2 cm. À l'échelle 1/100 : $d = 1{,}2 \times 100 = 120 \text{ cm} = 1{,}2 \text{ m}$.

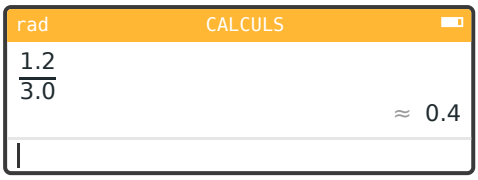
$$v = \frac{d}{t_2 - t_1} = \frac{1{,}2}{3{,}0} = 0{,}40 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$v = 0{,}40$ m · s$^{-1}$

**PIÈGE**
Prendre le rayon ou le diamètre d'un cercle comme distance parcourue. L'onde va de b à a : c'est l'écart entre les deux cercles, mesuré le long d'un rayon, qui compte.

**COMPRENDRE**
Échelle 1/100 : 1 cm sur le schéma représente 100 cm en réalité. La mesure dépend de l'impression du sujet ; elle doit être faite à la règle sur le document fourni.

À LA CALCULATRICE




**4.1** Déterminer la période $T$ de l'onde progressive périodique obtenue, puis sa fréquence $f$.

**Données utiles** $n = 60$ gouttes en $\Delta t = 30$ s

La période de l'onde est la durée qui sépare la chute de deux gouttes successives. Entre la première et la soixantième goutte, il y a $n - 1 = 59$ intervalles.

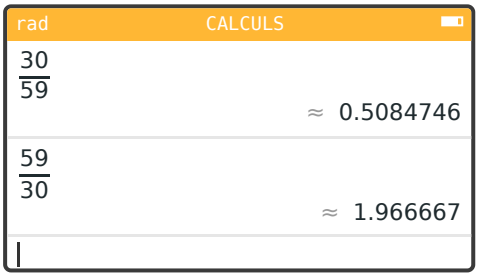
$$T = \frac{\Delta t}{n-1} = \frac{30}{59} = 0{,}51 \text{ s}$$

$$f = \frac{1}{T} = \frac{59}{30} = 2{,}0 \text{ Hz}$$

$\boxed{T = 0{,}51 \text{ s et } f = 2{,}0 \text{ Hz}}$

**COMPRENDRE**
L'énoncé dit « environ 60 gouttes » : le calcul $T = 30 \div 60 = 0{,}50$ s est aussi recevable. Avec deux chiffres significatifs, la fréquence vaut 2,0 Hz dans les deux cas.

À LA CALCULATRICE




**4.2.1** Déterminer la longueur d'onde $\lambda$ avec la plus grande précision possible, à partir du document 2.

**Données utiles** document 2 à l'échelle 1/8 ; 7 crêtes tracées

La longueur d'onde est la distance entre deux crêtes consécutives. Pour limiter l'erreur de lecture, on mesure la distance entre la première et la septième crête, soit $6\lambda$.

Mesure sur le document 2 : $6\lambda$ correspond à 3,7 cm. À l'échelle 1/8 : $6\lambda = 3{,}7 \times 8 = 29{,}6$ cm.

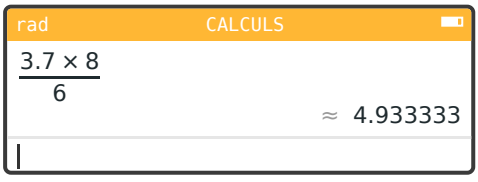
$$\lambda = \frac{3{,}7 \times 8}{6} = 4{,}9 \text{ cm}$$

$\boxed{\lambda = 4{,}9 \text{ cm} = 4{,}9 \times 10^{-2} \text{ m}}$

**PIÈGE**
Compter 7 longueurs d'onde pour 7 crêtes : il n'y a que 6 intervalles. Selon l'impression, la mesure peut donner 3,8 cm, soit $\lambda = 5{,}1$ cm : valeur également acceptable.

**MÉTHODE**
Mesurer plusieurs longueurs d'onde d'un coup : l'erreur de lecture (environ 1 mm) est alors divisée par le nombre d'intervalles.

À LA CALCULATRICE



**4.2.2** En déduire la célérité $v'$ de l'onde.

**Données utiles** $\lambda$ (4.2.1) ; $T$ (4.1)

Pendant une période $T$, l'onde progresse d'une longueur d'onde : $v' = \dfrac{\lambda}{T}$.

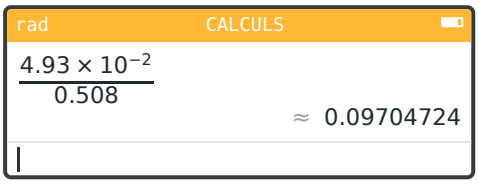
$$v' = \frac{4{,}93 \times 10^{-2}}{0{,}508} = 9{,}7 \times 10^{-2}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$v' = 9{,}7 \times 10^{-2}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, soit environ $0{,}10\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

**PIÈGE**
Laisser $\lambda$ en centimètres : le résultat serait en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs non arrondies de $\lambda$ et de $T$ sont utilisées dans le calcul.

**COMPRENDRE**
Cette célérité diffère de celle de la partie 3 ( $0{,}40\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) : à la surface de l'eau, la célérité dépend de la fréquence de l'onde. Le milieu est dit dispersif.

**À LA CALCULATRICE**




**4.3** Représenter sur le document 2 la forme de plusieurs crêtes de l'onde après son passage par les fentes 1 et 2. Justifier précisément chaque réponse.

**Données utiles** échelle 1/8 ; $\lambda = 4{,}9$ cm (4.2.1)

On compare la largeur de chaque fente à la longueur d'onde.

**Fente 2** : largeur d'environ 0,3 cm sur le document, soit $a_2 \approx 0{,}3 \times 8 = 2{,}4$ cm. Comme $a_2 < \lambda$, l'onde est diffractée. La fente se comporte comme une source ponctuelle : après elle, les crêtes sont des demi-cercles centrés sur la fente.

**Fente 1** : largeur d'environ 3,2 cm sur le document, soit $a_1 \approx 3{,}2 \times 8 = 26$ cm. Comme $a_1$ vaut environ $5\lambda$, la diffraction est négligeable. L'onde est seulement limitée par l'ouverture : les crêtes restent des arcs de cercle centrés sur le point de chute.

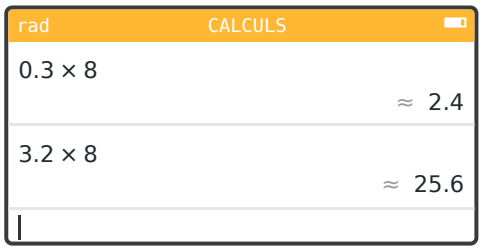
Dans les deux cas, la fréquence et la célérité sont inchangées : l'écart entre deux crêtes reste égal à $\lambda$.

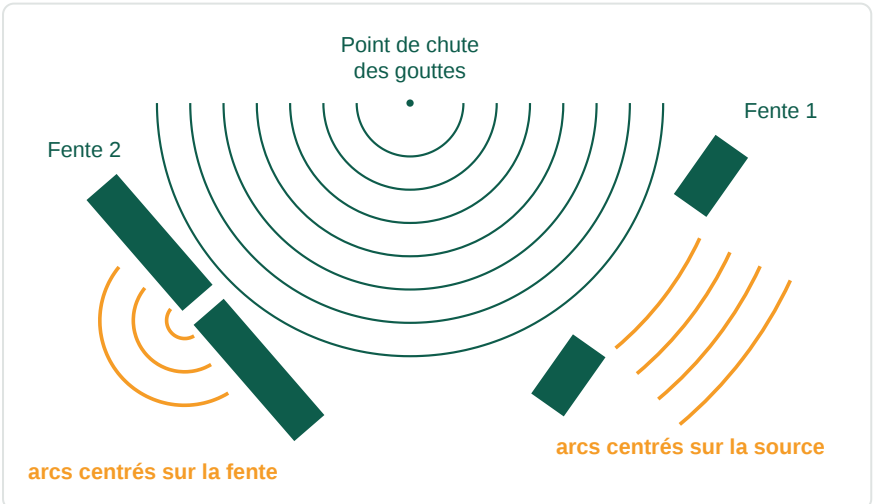
Fente 2 ($a_2 < \lambda$) : diffraction, crêtes en demi-cercles centrés sur la fente. Fente 1 ($a_1 \approx 5\lambda$) : pas de diffraction notable, arcs centrés sur la source. Même $\lambda$ partout.

**PIÈGE**
Resserrer ou écarter les crêtes après la fente. La diffraction change la direction de propagation, pas la longueur d'onde : l'espacement tracé doit être le même qu'avant l'obstacle.

**MÉTHODE**
Diffraction nette si l'ouverture est de l'ordre de $\lambda$ ou plus petite ; peu visible si elle est grande devant $\lambda$. Toujours chiffrer la comparaison.

**À LA CALCULATRICE**




**4.3** · Document 2 complété : crêtes après les fentes, même longueur d'onde qu'avant

**5.1** Répondre par VRAI ou FAUX (document 3). Le son est une onde : a – mécanique ; b – transversale ; c – longitudinale.

a : VRAI ; b : FAUX ; c : VRAI

**COMPRENDRE**
Le son a besoin d'un milieu matériel. Les tranches d'air se compriment et se dilatent dans la direction où le son se propage : l'onde est longitudinale.

**5.2** Répondre par VRAI ou FAUX. La lumière du Soleil est une onde : a – mécanique ; b – monochromatique ; c – qui se propage moins vite dans l'eau que dans l'air.

**Données utiles** indice moyen de réfraction de l'eau : $n = 1{,}3$

a : FAUX ; b : FAUX ; c : VRAI

**COMPRENDRE**
La lumière traverse le vide : onde électromagnétique, non mécanique. Celle du Soleil est polychromatique. Dans l'eau, $v = \frac{c}{n}$ avec $n = 1{,}3 > 1$ : elle va moins vite que dans l'air ($n \approx 1{,}0$).

**5.3** Répondre par VRAI ou FAUX. Un faisceau de lumière visible se diffracte quand il arrive sur : a – une fente de largeur 1 cm ; b – un fil de diamètre 1 µm ; c – un dioptre air/eau.

a : FAUX ; b : VRAI ; c : FAUX

**PIÈGE**
Toute mauvaise réponse retire des points : en cas de doute réel sur une case, mieux vaut la laisser vide que répondre au hasard.

**COMPRENDRE**
Longueurs d'onde du visible : 400 à 800 nm. Un fil de 1 µm est du même ordre de grandeur : diffraction. Une fente de 1 cm est plus de 10 000 fois trop large. Sur un dioptre, la lumière est réfractée.

# étude d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

**1.1** Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydroxylammonium dans l'eau.

Le solide ionique se dissocie en ses deux ions, qui passent en solution :

$$NH_3OHCl\,(s) \longrightarrow NH_3OH^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

**COMPRENDRE**
Le solide est très soluble : la dissolution est totale. L'ion chlorure est spectateur dans toute la suite ; seul l'ion hydroxylammonium a des propriétés acido-basiques.

**1.2.1** Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.

Un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène $H^+$ (un proton).

**1.2.2** Écrire l'équation (1) de la réaction entre l'ion hydroxylammonium et l'eau.

L'ion $NH_3OH^+$ (acide) cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple $H_3O^+/H_2O$) :

$$NH_3OH^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_2OH\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad (1)$$

**MÉTHODE**
Acide dans l'eau : acide $+\ H_2O \rightleftharpoons$ base conjuguée $+\ H_3O^+$. Vérifier ensuite la conservation des éléments et de la charge (ici $+1$ de chaque côté).

**1.2.3** Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

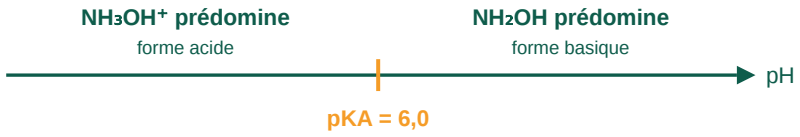
**Données utiles** $pK_A(NH_3OH^+ \,/\, NH_2OH) = 6{,}0$ à 25 °C

On a $pH = pK_A + \log \dfrac{[NH_2OH]}{[NH_3OH^+]}$.

Si $pH < pK_A$, le logarithme est négatif, donc $[NH_3OH^+] > [NH_2OH]$ : l'acide prédomine. Si $pH > pK_A$, c'est la base qui prédomine.

$NH_3OH^+$ prédomine pour $pH < 6{,}0$ ; $NH_2OH$ prédomine pour $pH > 6{,}0$.

**COMPRENDRE**
À $pH = pK_A$, les deux espèces ont la même concentration. Ce diagramme sert en 2.3.2 : à $pH = 9{,}1$, il ne reste pratiquement que la base $NH_2OH$.




**1.2.3** · Diagramme de prédominance du couple

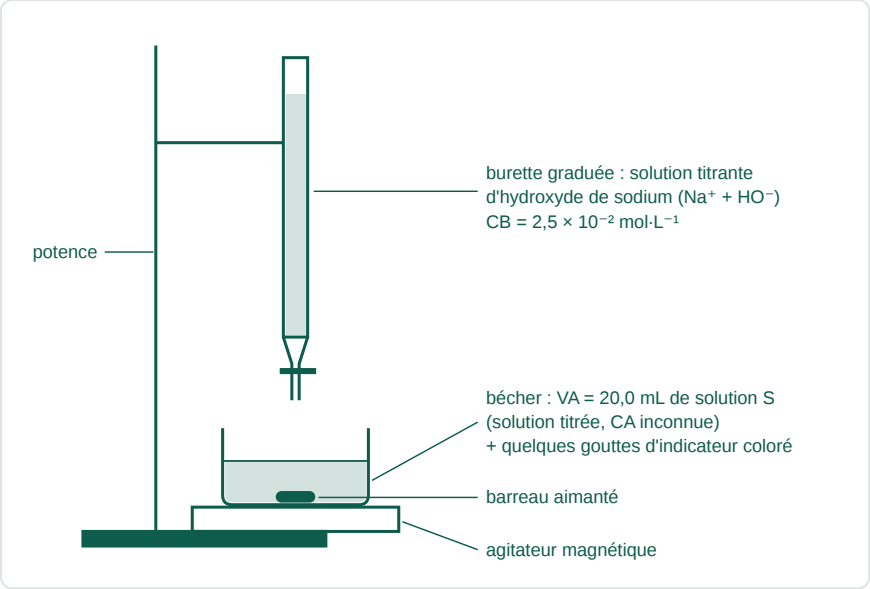
**2.1** Faire un schéma annoté du montage nécessaire à ce dosage.

Le schéma doit faire apparaître, avec leurs légendes :

- la burette graduée, fixée à une potence, contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium ($C_B = 2{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$) ;
- le bécher contenant la solution titrée S ($V_A = 20{,}0$ mL, prélevés à la pipette jaugée) et quelques gouttes d'indicateur coloré ;
- le barreau aimanté et l'agitateur magnétique.

Voir le schéma : burette (solution titrante), bécher (solution S + indicateur coloré), agitation magnétique.

**PIÈGE**
Dessiner un pH-mètre et sa sonde : l'équivalence est ici repérée par un indicateur coloré. Oublier l'indicateur dans la légende du bécher fait perdre des points.




**2.1** · Montage du dosage colorimétrique

**2.2** Écrire l'équation (2) de la réaction de dosage entre les ions hydroxylammonium et les ions hydroxyde.

L'acide $NH_3OH^+$ cède un proton à la base $HO^-$ :

$$NH_3OH^+(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow NH_2OH(aq) + H_2O(l) \quad (2)$$

**COMPRENDRE**
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple. Les ions $Na^+$ et $Cl^-$ sont spectateurs et n'apparaissent pas.

**2.3.1** Définir l'équivalence.

L'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (2) : ils sont tous deux entièrement consommés. Le réactif limitant change à cet instant.

**2.3.2** Le pH à l'équivalence vaut 9,1. Choisir l'indicateur coloré convenant le mieux à ce dosage et préciser le changement de couleur à l'équivalence.

**Données utiles** zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de méthyle 4,2 – 6,2 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0 (incolore → rose)

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Seule la zone 8,2 – 10,0 contient $pH_E = 9{,}1$.

Avant l'équivalence le milieu est acide (pH inférieur à 8,2) : l'indicateur est sous sa forme acide, incolore. Après l'équivalence, il passe sous sa forme basique, rose.

Phénolphtaléine : la solution passe de l'incolore au rose à l'équivalence.

**PIÈGE**
Donner les couleurs dans le mauvais ordre. La solution titrée est dans le bécher : le pH augmente au cours du dosage, on va de la teinte acide vers la teinte basique.

**2.3.3** Le virage est obtenu pour $V_{Béq} = 24{,}0$ mL. Déterminer la concentration molaire $C_A$ en soluté apporté de la solution S.

**Données utiles** $V_A = 20{,}0$ mL ; $C_B = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $V_{Béq} = 24{,}0$ mL

À l'équivalence, d'après l'équation (2) (une mole de $HO^-$ pour une mole de $NH_3OH^+$) :

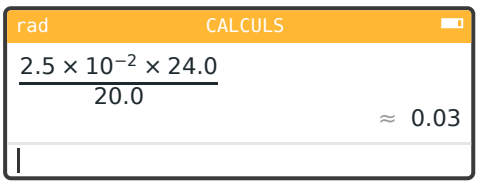
$$n(NH_3OH^+)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_A\,V_A = C_B\,V_{Béq}$$

$$C_A = \frac{C_B\,V_{Béq}}{V_A} = \frac{2{,}5 \times 10^{-2} \times 24{,}0}{20{,}0}$$

$$\boxed{C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme $C_B$, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL puisqu'ils interviennent par leur rapport.

**À LA CALCULATRICE**




**3.1** Le pH de la solution S est 3,8. En déduire la concentration des ions oxonium $H_3O^+$ dans cette solution.

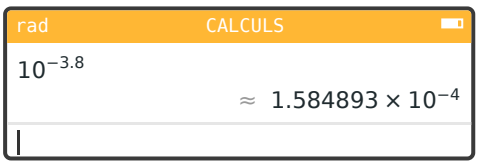
**Données utiles** $\text{pH} = 3{,}8$

$$[H_3O^+]_f = 10^{-\text{pH}}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3{,}8}$$

$$\boxed{[H_3O^+]_f = 1{,}6 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**PIÈGE**
Oublier le signe « − » de l'exposant, ou l'unité. Un pH connu au dixième ne justifie pas plus de deux chiffres significatifs sur la concentration.

**À LA CALCULATRICE**




**3.2** Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction (1) en annexe.

Les produits $NH_2OH$ et $H_3O^+$ se forment mole à mole pendant que $NH_3OH^+$ est consommé. Si la réaction était totale, l'acide serait entièrement consommé : $n_0 - x_{max} = 0$.

Tableau complété ci-dessous ; à l'état final : $n_f(NH_3OH^+) = n_0 - x_f$ et $n_f(NH_2OH) = n_f(H_3O^+) = x_f$.

**COMPRENDRE**
« Littéralement » : aucune valeur numérique n'est attendue. La quantité initiale d'ions $H_3O^+$ est prise nulle, celle due à l'autoprotolyse de l'eau étant négligeable.

| Équation chimique (1) | | $NH_3OH^+(aq)$ + $H_2O(l)$ = $NH_2OH(aq)$ + $H_3O^+(aq)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| État du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | |
| État initial | 0 | $n_0$ | Solvant | 0 | 0 |
| État final réel | $x_f$ | $n_0 - x_f$ | Solvant | $x_f$ | $x_f$ |
| État final si la réaction est totale | $x_{max}$ | $n_0 - x_{max} = 0$ | Solvant | $x_{max}$ | $x_{max}$ |

**3.2** · Annexe complétée (en orange : ce que l'on écrit)

**3.3** Exprimer le taux d'avancement final $\tau$ en fonction de $n_0$ et $n_f(\mathrm{H_3O^+})$, puis de $C_A$ et $[\mathrm{H_3O^+}]_f$. Calculer sa valeur. Cette réaction est-elle totale ?

**Données utiles** $C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.3.3) ; $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-3{,}8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (3.1)

Par définition $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$. D'après le tableau, $x_f = n_f(\mathrm{H_3O^+})$ et $x_{max} = n_0$ :

$$\tau = \frac{n_f(\mathrm{H_3O^+})}{n_0}$$

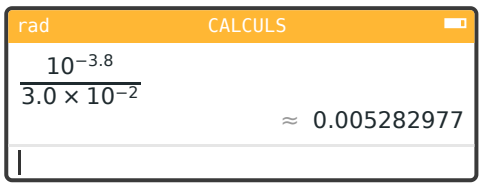
Pour un volume $V$ de solution, $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = [\mathrm{H_3O^+}]_f\, V$ et $n_0 = C_A\, V$, donc :

$$\tau = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f}{C_A} = \frac{10^{-3{,}8}}{3{,}0 \times 10^{-2}} = 5{,}3 \times 10^{-3}$$

$\tau = 5{,}3 \times 10^{-3}$, soit environ 0,5 % : $\tau < 1$, la réaction (1) n'est pas totale (elle est très limitée).

**COMPRENDRE**
$\tau$ est sans unité. Seuls 0,5 % des ions hydroxylammonium ont réagi avec l'eau : c'est un acide faible, d'où la double flèche de l'équation (1).

**À LA CALCULATRICE**




**3.4** Exprimer la constante d'acidité $K_A$ de la réaction (1) puis la calculer.

**Données utiles** $C_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.3.3) ; $\mathrm{pH} = 3{,}8$

$$K_A = \frac{[\mathrm{NH_2OH}]_f\, [\mathrm{H_3O^+}]_f}{[\mathrm{NH_3OH^+}]_f}$$

D'après le tableau (3.2), en divisant par le volume $V$ : $[\mathrm{NH_2OH}]_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}$ et $[\mathrm{NH_3OH^+}]_f = \dfrac{n_0 - x_f}{V} = C_A - [\mathrm{H_3O^+}]_f$.

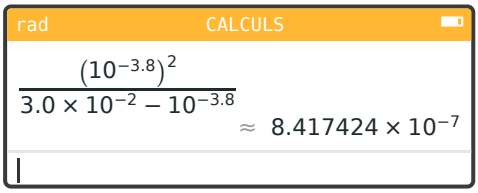
$$K_A = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f^2}{C_A - [\mathrm{H_3O^+}]_f} = \frac{\left(10^{-3{,}8}\right)^2}{3{,}0 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}8}}$$

$K_A = 8{,}4 \times 10^{-7}$

**PIÈGE**
Faire figurer $[\mathrm{H_2O}]$ dans $K_A$ : l'eau est le solvant et n'apparaît pas. Autre erreur : prendre $[\mathrm{NH_3OH^+}]_f = C_A$ sans le justifier.

**COMPRENDRE**
Calculer avec $10^{-3{,}8}$ et non avec la valeur arrondie $1{,}6 \times 10^{-4}$, qui donnerait $8{,}6 \times 10^{-7}$. Les concentrations sont divisées par $c^0 = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ : $K_A$ est sans unité.

**À LA CALCULATRICE**




**3.5** En déduire la valeur du $\mathrm{p}K_A$ puis la comparer à celle donnée dans l'énoncé.

**Données utiles** $K_A = 8{,}4 \times 10^{-7}$ (3.4) ; valeur de l'énoncé : $\mathrm{p}K_A = 6{,}0$

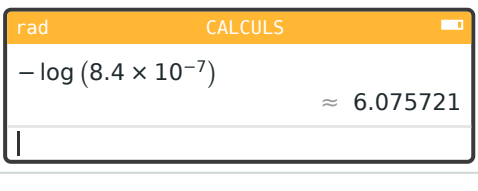
$$\mathrm{p}K_A = -\log K_A = -\log\left(8{,}4 \times 10^{-7}\right) = 6{,}1$$

L'écart avec la valeur de l'énoncé est de 0,1 unité, soit moins de 2 %.

$\mathrm{p}K_A = 6{,}1$, valeur très proche de celle de l'énoncé (6,0) : les deux résultats sont compatibles.

**COMPRENDRE**
Le petit écart vient surtout de la mesure du pH, connue à 0,1 près : $K_A$ dépend du carré de $[\mathrm{H_3O^+}]_f$, donc une erreur de 0,1 sur le pH décale le $\mathrm{p}K_A$ d'environ 0,2.

**À LA CALCULATRICE**



# Spécialité : A propos de conservateurs

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

**1.1** Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.

Un acide de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène $H^+$ (un proton).

**COMPRENDRE**
La base conjuguée est l'espèce obtenue après la perte du proton : ici l'ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$. Acide et base conjuguée forment un couple.

**1.2** Écrire la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

L'acide benzoïque cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple $H_3O^+/H_2O$) :

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

**PIÈGE**
Écrire $HO^-$ dans les produits : un acide qui réagit avec l'eau forme toujours des ions oxonium $H_3O^+$. Vérifier aussi la conservation de la charge.

**COMPRENDRE**
L'acide benzoïque est un acide faible : la transformation est limitée, d'où la double flèche (le sujet de 2009 notait « = »).

**1.3** Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

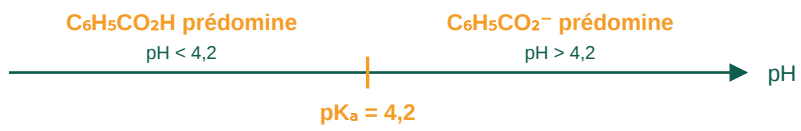
**Données utiles** $pK_A(C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-) = 4{,}2$

On utilise la relation $pH = pK_A + \log\dfrac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]}$.

- Si $pH < pK_A$, alors $[C_6H_5CO_2H] > [C_6H_5CO_2^-]$ : l'acide prédomine.
- Si $pH > pK_A$, alors $[C_6H_5CO_2^-] > [C_6H_5CO_2H]$ : la base prédomine.

L'acide benzoïque prédomine pour $pH < 4{,}2$ ; l'ion benzoate prédomine pour $pH > 4{,}2$.

**MÉTHODE**
Sur un axe de pH, l'acide est toujours à gauche du $pK_A$ et la base à droite. À $pH = pK_A$, les deux concentrations sont égales.




**1.3** · Diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate

**2.1** Annoter le schéma du montage à reflux (document 1 de l'annexe). Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

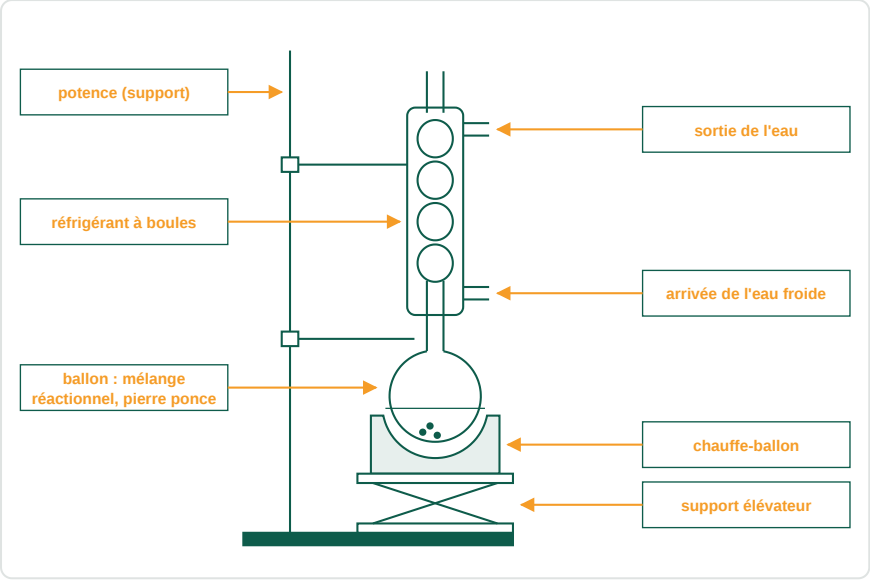
Le schéma annoté est donné ci-dessous.

Chauffer accélère la transformation : la température est un facteur cinétique. Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux permet de chauffer longtemps à ébullition, donc d'accélérer la réaction, sans perte de matière (ni réactifs, ni produits, ni solvant).

**PIÈGE**
L'eau froide entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut : ainsi le manchon reste toujours rempli. Inverser les deux légendes coûte des points.

**COMPRENDRE**
La pierre ponce régularise l'ébullition. Le support élévateur permet de retirer rapidement le chauffe-ballon pour arrêter le chauffage.




**2.1** · Document 1 de l'annexe, annoté (en orange, ce que l'élève écrit)

**2.2** Quel composé recueille-t-on dans le filtre du büchner ? Justifier.

La filtration sépare un solide d'un liquide. Le seul solide présent dans le ballon est le précipité marron formé par la réaction (1) ; le benzoate de sodium, très soluble dans l'eau, reste en solution et traverse le filtre.

On recueille dans le filtre le dioxyde de manganèse $\mathrm{MnO_2\,(s)}$.

**COMPRENDRE**
Le filtrat incolore montre qu'il ne reste plus d'ions permanganate, violets en solution : ils ont été entièrement consommés. Cet indice annonce le résultat de la question 2.4.

**2.3** Déterminer la quantité de matière initiale des deux réactifs, l'alcool et l'ion permanganate.

**Données utiles** alcool benzylique : $V = 2{,}5$ mL, $\rho = 1{,}05\ \mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, $M = 108\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ ; permanganate de potassium : $m = 4{,}5$ g, $M = 158\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Alcool benzylique (liquide) : $m = \rho V$, donc

$$n_i(\text{alcool}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{1{,}05 \times 2{,}5}{108} = 2{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Permanganate de potassium (solide) : sa dissolution $\mathrm{KMnO_4\,(s) \longrightarrow K^+\,(aq) + MnO_4^-\,(aq)}$ libère un ion permanganate par entité $\mathrm{KMnO_4}$, donc

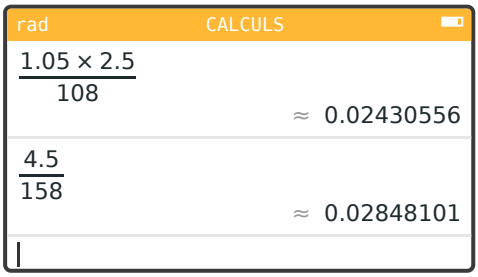
$$n_i(\mathrm{MnO_4^-}) = \frac{m}{M} = \frac{4{,}5}{158} = 2{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_i(\text{alcool}) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(\mathrm{MnO_4^-}) = 2{,}8 \times 10^{-2}$ mol

**PIÈGE**
La masse volumique est en $\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$ : le volume reste en mL, sans conversion en litre.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme les données les moins précises (2,5 mL et 4,5 g). On garde les valeurs non arrondies en mémoire pour la suite.

**À LA CALCULATRICE**



**2.4** Compléter (numériquement quand c'est possible) le tableau d'avancement (document 2 de l'annexe). Montrer que le réactif en excès est l'alcool.

**Données utiles** $n_i(\text{alcool}) = 2{,}43 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(\text{MnO}_4^-) = 2{,}85 \times 10^{-2}$ mol (2.3, valeurs non arrondies)

Le tableau complété est donné ci-dessous.

Si l'alcool était limitant : $n_i(\text{alcool}) - 3\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{2{,}43 \times 10^{-2}}{3} = 8{,}1 \times 10^{-3}$ mol.

Si l'ion permanganate était limitant : $n_i(\text{MnO}_4^-) - 4\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{2{,}85 \times 10^{-2}}{4} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol.

L'avancement maximal est la plus petite des deux valeurs : $x_{max} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol. Il reste alors $2{,}43 \times 10^{-2} - 3 \times 7{,}12 \times 10^{-3} = 2{,}9 \times 10^{-3}$ mol d'alcool.

$x_{max} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol : l'ion permanganate est le réactif limitant, l'alcool benzylique est en excès.

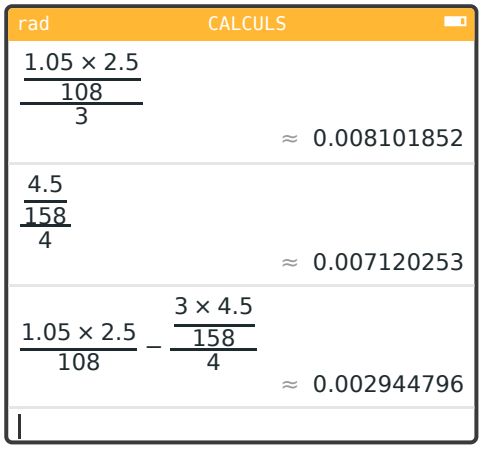
| Équation chimique | | $3\,C_6H_5CH_2OH(aq) + 4\,MnO_4^-(aq) = 3\,C_6H_5CO_2^-(aq) + 4\,MnO_2(s) + HO^-(aq) + 4\,H_2O(\ell)$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| État | x (mol) | Quantités de matière (mol) | | | | | |
| initial | 0 | $2{,}4\times10^{-2}$ | $2{,}8\times10^{-2}$ | 0 | 0 | excès | solvant |
| intermédiaire | x | $2{,}4\times10^{-2} - 3x$ | $2{,}8\times10^{-2} - 4x$ | $3x$ | $4x$ | excès | solvant |
| final si réaction totale | $x_{max}$ | $2{,}4\times10^{-2} - 3x_{max} = 2{,}9\times10^{-3}$ | $2{,}8\times10^{-2} - 4x_{max} = 0$ | $3x_{max} = 2{,}1\times10^{-2}$ | $4x_{max} = 2{,}8\times10^{-2}$ | excès | solvant |

**2.4** · Document 2 de l'annexe, complété (en orange, ce que l'élève écrit)

**PIÈGE**
Comparer directement $2{,}4 \times 10^{-2}$ et $2{,}8 \times 10^{-2}$ mol : l'alcool, moins abondant, semblerait limitant. Il faut diviser chaque quantité par son nombre stœchiométrique (3 et 4).

**MÉTHODE**
Réactif limitant : calculer $n_i/\nu$ pour chaque réactif ; le plus petit quotient donne $x_{max}$ et désigne le réactif limitant.

**À LA CALCULATRICE**




**2.5** Donner le nom des phases 1 et 2 de l'ampoule à décanter et leur composition. Justifier.

**Données utiles** masse volumique du cyclohexane : $0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; solubilités du tableau de données

Le cyclohexane n'est pas miscible à l'eau et sa masse volumique ( $0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) est inférieure à celle de l'eau ($1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) : la phase organique surnage.

L'alcool benzylique en excès est peu soluble dans l'eau et très soluble dans le cyclohexane : il passe dans la phase organique. Le benzoate de sodium, très soluble dans l'eau et insoluble dans le cyclohexane, reste dans la phase aqueuse.

Phase 1 (supérieure) : phase organique, cyclohexane et alcool benzylique en excès. Phase 2 (inférieure) : phase aqueuse, eau, ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$, $Na^+$, $K^+$ et $HO^-$.

**PIÈGE**
Affirmer que la phase organique est « toujours au-dessus ». La position se justifie par les masses volumiques : un solvant plus dense que l'eau serait au-dessous.

**COMPRENDRE**
Cette extraction liquide-liquide sert à purifier : elle retire de la phase aqueuse l'alcool qui n'a pas réagi. On garde donc la phase inférieure.

**3.1** Pourquoi est-il intéressant de laisser l'erlenmeyer dans la glace ?

**Données utiles** solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : $1{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10 °C ; $2{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C ; $68\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 95 °C

D'après le tableau, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau diminue fortement quand la température baisse.

À froid, l'acide benzoïque est très peu soluble : il cristallise presque entièrement, ce qui limite les pertes par dissolution.

**COMPRENDRE**
La glace absorbe aussi l'énergie libérée par la réaction entre l'acide concentré et le milieu basique, ce qui rend la manipulation plus sûre.

**3.2** Déterminer la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que l'on peut obtenir.

**Données utiles** $x_{max} = 7{,}12 \times 10^{-3}$ mol (2.4, valeur non arrondie)

D'après le tableau d'avancement, la réaction (1) forme au maximum $n(C_6H_5CO_2^-) = 3\,x_{max}$.

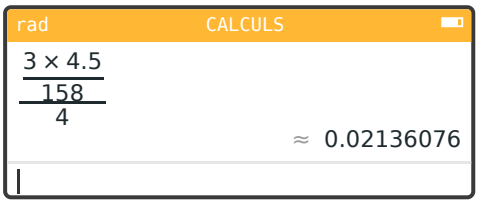
D'après l'équation (2), avec l'acide chlorhydrique en excès, une mole d'ions benzoate donne une mole d'acide benzoïque :

$$n_{max}(C_6H_5CO_2H) = 3\,x_{max} = 3 \times 7{,}12 \times 10^{-3} = 2{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_{max}(C_6H_5CO_2H) = 2{,}1 \times 10^{-2}$ mol

**PIÈGE**
Partir de la quantité initiale d'alcool ($2{,}4 \times 10^{-2}$ mol) : l'alcool est en excès, c'est le réactif limitant, l'ion permanganate, qui fixe la quantité de produit.

**À LA CALCULATRICE**




**3.3.1** Citer une méthode permettant d'identifier et de vérifier la pureté de l'acide formé.

On mesure la température de fusion du solide sec, par exemple sur un banc Kofler, et on la compare à la valeur tabulée de l'acide benzoïque.

Mesure de la température de fusion : une valeur égale à celle de l'acide benzoïque identifie le produit et indique qu'il est pur.

**COMPRENDRE**
Une impureté abaisse la température de fusion. Autre méthode possible : une chromatographie sur couche mince, avec un dépôt d'acide benzoïque de référence ; un produit pur ne donne qu'une tache.

**3.3.2** Le solide obtenu étant pur, déterminer le rendement $\eta$ de la synthèse réalisée.

**Données utiles** $m = 1{,}2$ g ; $M(C_6H_5CO_2H) = 122$ g · mol$^{-1}$ ; $n_{max} = 2{,}14 \times 10^{-2}$ mol (3.2, valeur non arrondie)

Le rendement est le quotient de la masse obtenue par la masse maximale attendue :

$$\eta = \frac{m}{m_{max}} = \frac{m}{n_{max}\,M}$$

$$\eta = \frac{1{,}2}{2{,}14 \times 10^{-2} \times 122} = 0{,}46$$

$\eta = 0{,}46$, soit un rendement de 46 %.

**PIÈGE**
Utiliser la masse molaire du benzoate de sodium (144) au lieu de celle de l'acide benzoïque (122). Avec $n_{max}$ arrondie à $2{,}1 \times 10^{-2}$ mol, on trouve 47 % : garder la valeur non arrondie.

**COMPRENDRE**
Un rendement inférieur à 100 % s'explique par les pertes aux filtrations, à la décantation et au rinçage, et par l'acide benzoïque resté dissous dans l'eau.

**À LA CALCULATRICE**

