2004/09Antilles EXERCICE II. HYDROLYSE BASIQUE DES ESTERS (6,5 points)

1. Cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse basique d'un ester, le méthanoate d'éthyle par la mesure de la conductance du mélange de méthanoate d'éthyle et de solution d'hydroxyde de sodium NaOH (ou soude) en fonction du temps.

Protocole expérimental :

On verse dans un becher une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration $C_0 = 1{,}00.10^{-2}$ mol . dm $^{-3}$.
On plonge la cellule conductimétrique dans la solution et on met en marche l'agitation.
On mesure la conductance initiale G_0 à un instant que l'on désigne par t_0.
On ajoute alors rapidement le méthanoate d'éthyle, en quantité égale à celle de la soude initiale.
On mesure la conductance de la solution en fonction du temps. Les mesures sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Mesures des conductances et calculs de l'avancement en fonction du temps :

t (min)	*0*	*3*	*6*	*9*	*12*	*15*	*45*	*Fin de réaction*
G (mS)	*?*	*2,16*	*1,97*	*1,84*	*1,75*	*1,68*	*1,20*	*1,05*
Avancement x (mmol)	*0*	*0,46*	*0,72*	*0,90*	*1,00*	*1,10*	*1,70*	*2,00*

Données :

L'équation de la réaction étudiée est :

$$HCO_2-CH_2-CH_3 \;+\; HO^- \;=\; HCO_2^- \;+\; CH_3-CH_2-OH$$

À un instant t la conductance du mélange est donnée par la relation :

$$G_t = k\times(\lambda_{Na^+}\times[Na^+] + \lambda_{HO^-}\times[HO^-] + \lambda_{HCO_2^-}\times[HCO_2^-])$$

avec k la constante de cellule, $k = \dfrac{S}{l} = 0{,}01$ m et λ la conductivité molaire ionique.

Les conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C sont données dans le tableau ci-dessous :

ion	$Na^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$HCO_2^-{}_{(aq)}$
en S.m².mol^{-1}	$5{,}01.10^{-3}$	$19{,}9.10^{-3}$	$5{,}46.10^{-3}$

Remarques :

Le volume de méthanoate d'éthyle est négligeable devant le volume V d'hydroxyde de sodium.
Le volume du mélange est égal à 200 cm^3 et la concentration $C_0 = 1{,}00.10^{-2}$ mol.dm $^{-3}$.
La solution d'hydroxyde de sodium étant nettement basique on négligera la présence des ions H_3O^+ devant les autres ions du mélange réactionnel.

Questions :

Soient n_0 la quantité de matière initiale d'ions hydroxyde et d'ions sodium et n_0 la quantité de matière initiale de méthanoate d'éthyle.

1.1. On considère la solution d'hydroxyde de sodium de volume V à l'instant t_0.

1.1.1. Donner la concentration des ions dans cette solution à cet instant.

1.1.2. Montrer que la conductance G_0 peut s'écrire : $G_0 = \frac{k}{V} . n_0 . (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$ **(1)**

1.1.3. En utilisant les unités conventionnelles du Système International, calculer la valeur de G_0.

1.2. On note x, l'avancement de la réaction à un instant t. Compléter le tableau d'avancement qui figure sur l'annexe 2 en indiquant les quantités de matière en fonction de x. **L'annexe 2 est à rendre avec la copie.**

1.3. On étudie la conductance de la solution en fonction du temps.

1.3.1. Montrer que la conductance du mélange à un instant t en fonction des quantités de matière initiales et de l'avancement x peut s'écrire :

$$G_t = \frac{k}{V} [\lambda_{Na^+} . n_0 + \lambda_{HO^-} . (n_0 - x) + \lambda_{HCO_2^-} . x] \quad \textbf{(2)}$$

On veut montrer que la mesure de la conductance G_t permet de connaître l'avancement x en établissant une relation simple entre G_t et x.

1.3.2. Simplifier l'expression **(2)** pour montrer qu'on peut écrire G_t sous la forme $G_t = a.x + b$ **(3)**, a et b étant des constantes qui contiennent les conductivités molaires ioniques et les quantités de matière initiales n_0.

1.3.3. À quelle grandeur correspond le coefficient b ? Quel est le signe de la constante a ?

1.3.4. Quelle serait l'allure de la représentation graphique G_t en fonction de x (relation **(3)**) ?

1.4. La relation (3) a permis de calculer les valeurs de l'avancement x qui sont indiquées dans le tableau 1 précédent.

1.4.1. Tracer la courbe donnant les variations de x en fonction du temps.
On prendra comme échelle en abscisse 1 cm pour 3 min et en ordonnée 1 cm pour 0,20 mmol.

1.4.2. Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction et préciser comment on la déterminerait à un instant t.

1.4.3. Comment varie la vitesse de la réaction étudiée ?

1.4.4. Définir le temps de demi-réaction. Évaluer graphiquement ce temps.

2. Quelques réactions de saponification

L'hydrolyse basique des esters est utilisée dans l'industrie pour préparer des alcools à partir des substances naturelles. Elle connaît aussi des applications dans le domaine médical mais la principale reste toutefois la fabrication des savons.

Le palmitate d'hexadécyle est le principal constituant du blanc de baleine (cire animale). Berthelot préparait l'alcool cétylique (hexadécanol) par saponification du blanc de baleine. Au cours de cette réaction, il se forme aussi le palmitate de sodium de formule $CH_3–(CH_2)_{14}–COONa$.

Certains fils de suture utilisés en chirurgie sont des polyesters de l'acide lactique. Leur hydrolyse dans l'organisme permet de les résorber sans danger car l'hydrolyse redonne l'acide lactique $CH_3–CH(OH)–CO_2H$.

Questions :

2.1. Reconnaître et nommer dans chacun des composés ci-dessous les fonctions organiques.

hexadécanol	acide lactique	palmitate d'hexadécyle
$C_{15}H_{31}CH_2OH$	$CH_3–CH(OH)–CO_2H$	$CH_3–(CH_2)_{14}–COO–(CH_2)_{15}–CH_3$

2.2. On réalise la réaction de saponification du palmitate d'hexadécyle.

2.2.1. Montrer que la réaction conduit à la formation du palmitate de sodium : $CH_3–(CH_2)_{14}–COONa$.

2.2.2. Définir les termes hydrophile et hydrophobe. Indiquer les parties hydrophile et hydrophobe dans la formule de l'ion $CH_3–(CH_2)_{14}–COO^-$

ANNEXE 2 à rendre avec la copie

Tableau 2 : Tableau d'avancement

équation chimique		$H–CO_2–CH_2–CH_3$ +	HO^-	=	HCO_2^-	+ $CH_3–CH_2–OH$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	n_0	n_0		0	0
État intermédiaire	x					

Antilles 09/2004 Exercice 3. Réalisation artisanale d'un diapason électronique (4 points)

Un groupe d'élèves musiciens souhaite réaliser un diapason électronique capable d'émettre des sons purs, en particulier la note la_3 *(note* la *du troisième octave). Cette note sert de référence aux musiciens pour accorder leurs instruments.*

Un son pur est une onde acoustique sinusoïdale de fréquence donnée. Il peut être obtenu par excitation d'un haut-parleur à l'aide d'une tension électrique sinusoïdale de même fréquence.

Le circuit électrique qui permet d'obtenir une tension sinusoïdale est constitué d'une bobine, d'un condensateur et d'une résistance (voir ***annexe 3****).* ***L'annexe est à rendre avec la copie****.*

Les élèves vont réaliser les différentes étapes du circuit oscillant permettant d'émettre les sons de la gamme tempérée (gamme musicale élaborée par J.S. Bach et couramment utilisée en Occident).

Ils étudieront :

- *dans un premier temps, la charge du condensateur.*
- *dans un deuxième temps, l'établissement des oscillations électriques.*
- *dans un troisième temps, l'influence des paramètres du circuit leur permettant d'obtenir la note souhaitée.*

DOCUMENT : octave 3 de la gamme tempérée

Note	*do*	*ré*	*mi*	*fa*	*sol*	*la*	*si*
Fréquence (en Hz)	*262*	*294*	*330*	*349*	*392*	*440*	*494*

1. Charge du condensateur

*Le condensateur étant initialement déchargé, l'interrupteur K est basculé en position 1, à l'instant t = 0. Le sens positif de circulation du courant est indiqué sur le schéma de l'****annexe 3****. On visualise la charge du condensateur, à l'aide d'un oscilloscope à mémoire.*

1.1. Représenter, sur le schéma de l'**annexe 3**, la tension u aux bornes du condensateur par une flèche correctement orientée, en respectant la convention récepteur.

1.2. Ajouter, sur le schéma précédent, les connexions à l'oscilloscope permettant de visualiser à la fois :

- sur la voie 1 : la tension E positive, aux bornes du générateur.
- sur la voie 2 : la tension u, en convention récepteur, aux bornes du condensateur.

1.3. Soient A et B, les armatures du condensateur. Donner la relation entre la charge q_A de l'armature A, l'intensité i et le temps t.

1.4. Donner la relation entre la charge q_A , la tension u et la capacité C.

1.5. En vous aidant des réponses aux questions 1.3 et 1.4 et en appliquant la loi d'additivité des tensions, établir l'équation différentielle régissant l'évolution de la tension u aux bornes du condensateur, lors de sa charge.

1.6. Vérifier que la solution suivante : $u = E \times (1 - e^{-\frac{t}{R.C}})$ est solution de l'équation différentielle établie précédemment.

1.7. Constante de temps τ

1.7.1. Rappeler l'expression de la constante de temps τ de ce circuit, en fonction de R et de C.

1.7.2. Vérifier que la constante τ est homogène à une durée, en utilisant l'équation différentielle précédemment établie ou sa solution présentée à la question 1.6.

1.7.3. Déterminer graphiquement la valeur de τ sur l'**annexe 4** (**à rendre avec la copie**), en justifiant la méthode employée.

1.7.4. Au bout de combien de temps, exprimé en fonction de τ , considère-t-on le condensateur totalement chargé ?

2. Réalisation d'oscillations électriques

Le condensateur C est à présent chargé sous la tension E du générateur ; on bascule l'interrupteur K en position 2. Cet instant est choisi comme nouvelle origine des temps.

2.1. La tension u aux bornes du condensateur évolue en fonction du temps de la manière présentée en **annexe 5**.

2.1.1. Les oscillations électriques observées sont amorties. Quel est le dipôle responsable de cet amortissement ?

2.1.2. Qualifier ce régime d'oscillations par un terme approprié.

2.2. Sur la courbe u = f(t) présentée en **annexe 5**, sont notés deux points C et D. Comment appelle-t-on la durée écoulée entre ces deux points ? Évaluer graphiquement cette valeur.

2.3. Les élèves pensent que le circuit ainsi réalisé n'est pas utilisable. Indiquer la raison qui leur permet de faire cette constatation.

3. Entretien des oscillations

En feuilletant leur manuel de physique, les élèves constatent qu'il est possible de rajouter au circuit précédent, un dispositif qui entretient les oscillations.

3.1. Expliquer, en une phrase, le rôle de ce dispositif, d'un point de vue énergétique.

3.2. Sachant que les paramètres du circuit précédent n'ont pas été modifiés, représenter, sur l'**annexe 6** (**à rendre avec la copie**), la courbe u = f(t) obtenue après entretien des oscillations.

3.3. Rappeler l'expression de la période propre T_0 du circuit oscillant. Calculer sa valeur, sachant que le condensateur a une capacité C = 1,0 µF et que l'inductance L de la bobine vaut ici 0,100 H.

3.4. En déduire la fréquence f_0 de la tension obtenue.

3.5. *Le circuit oscillant est relié à un haut-parleur convertissant cette onde électrique en onde sonore de fréquence f_0. Les élèves souhaitent accorder leurs instruments en émettant la note* la_3 *à l'aide du circuit précédent.*

3.5.1. La fréquence précédemment obtenue est-elle un son de l'octave 3 de la gamme ?

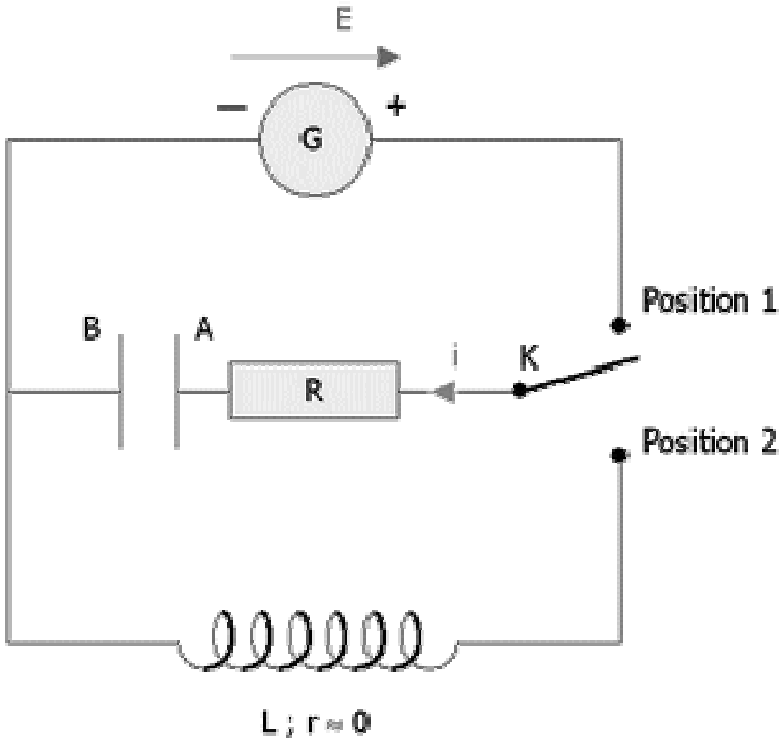
3.5.2. Quels paramètres peut-on changer pour modifier la valeur de la fréquence émise ?

3.5.3. Sachant que les élèves ne disposent pas d'autre condensateur que celui du circuit initial, calculer la valeur de l'autre paramètre qui permettra d'obtenir la note la_3 .

3.5.4. On règle à présent ce paramètre sur 232 mH ; déterminer la nature de la note alors émise par le diapason.

ANNEXES

ANNEXE 3 : à rendre avec la copie :



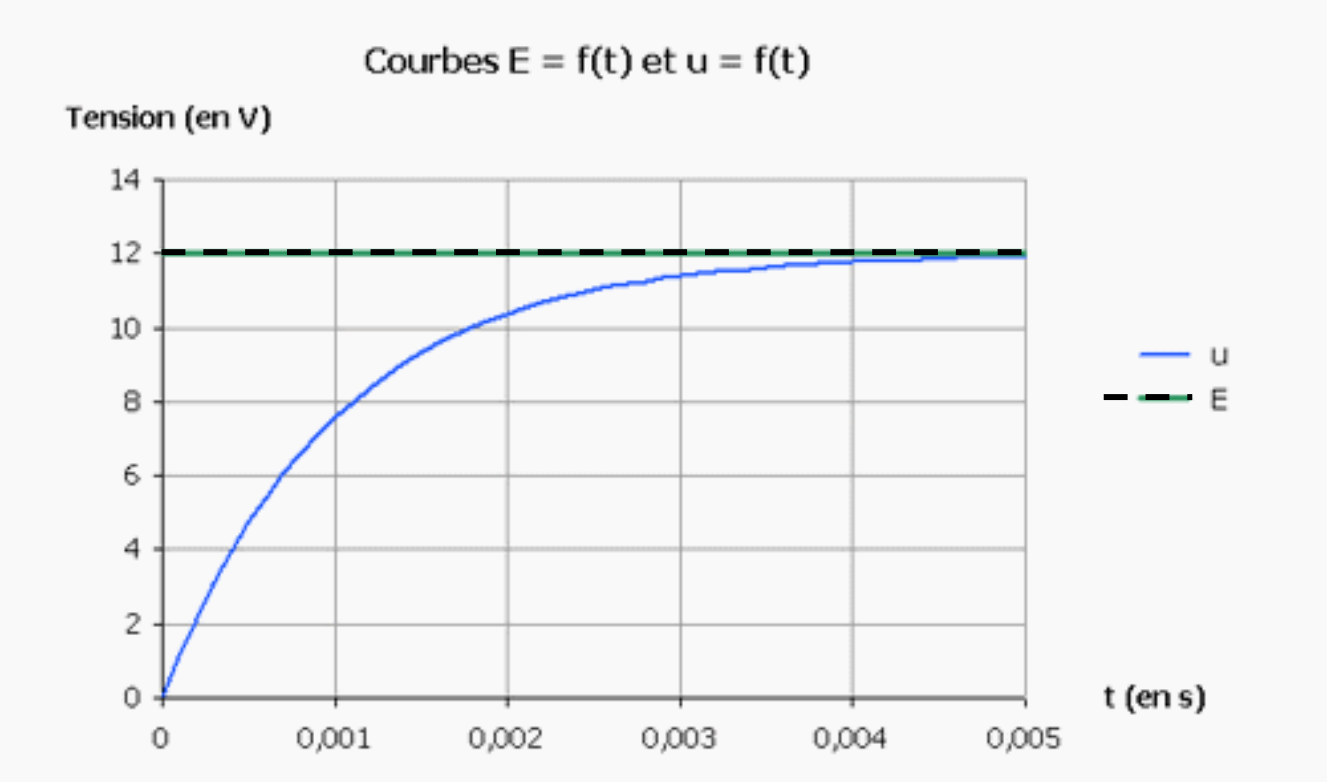
G : Générateur de tension constante
E = 12 V

R : Résistance du conducteur ohmique
R = 1000 Ω

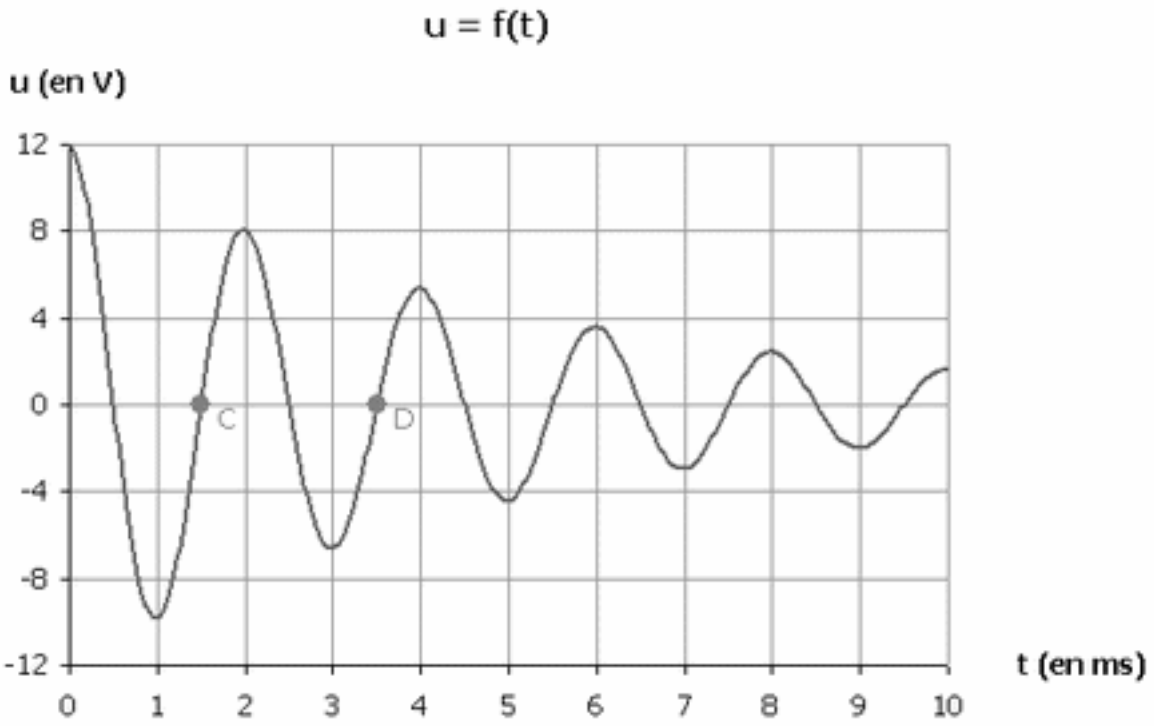
C : Capacité du condensateur
C = 1,0 µF

L : Inductance réglable de la bobine (résistance r négligeable)

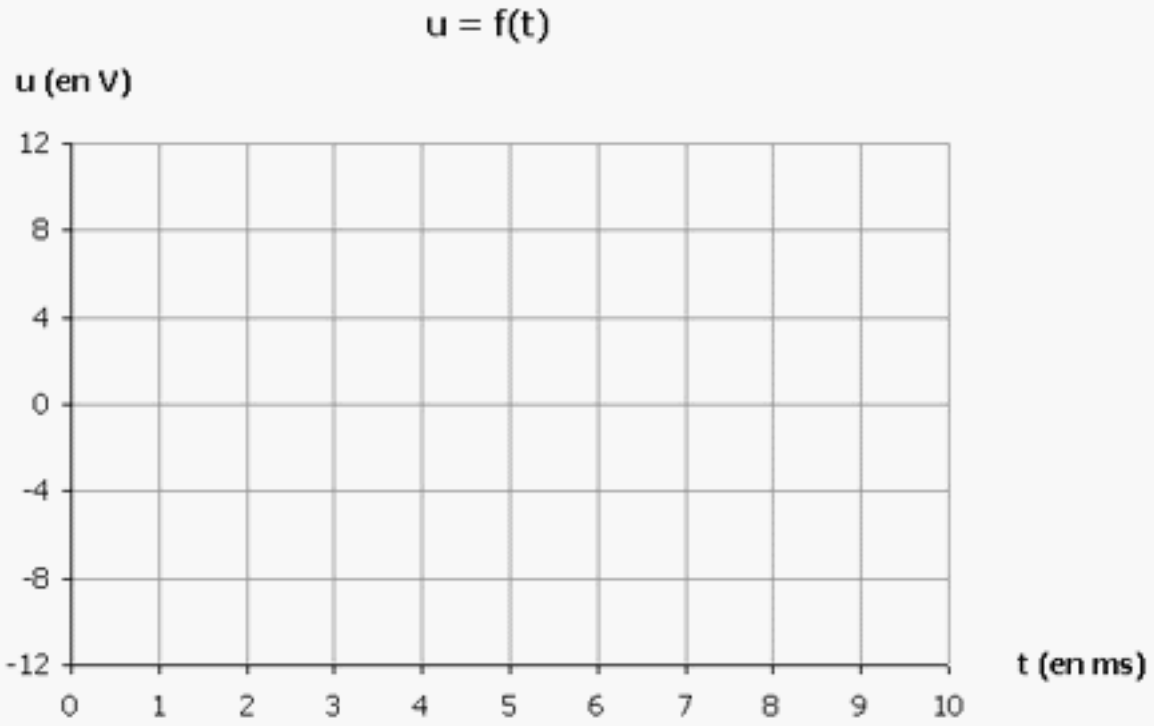
ANNEXE 4 : à rendre avec la copie :



ANNEXE 5 : à rendre avec la copie :



ANNEXE 6 : à rendre avec la copie :



Antilles Septembre 2004 Exercice 3. Produire des sons, écouter (4 points)

1. Expressions théoriques

1.1. *On suppose qu'une onde progressive se déplace sans atténuation, le long d'une corde tendue entre deux points fixes distants de* L. *L'onde subit une réflexion sur chaque extrémité. Cette onde s'est propagée, après un aller-retour elle réapparaît identique à elle-même ; le phénomène est donc périodique de période* T_0.
Exprimer T_0 en fonction de la longueur L de la corde tendue, de la vitesse v de propagation du signal le long de cette corde.

1.2. *Si l'onde progressive est sinusoïdale, elle se reproduit identique à elle-même avec une période* T *; pendant cette période, elle s'est propagée d'une distance égale à une longueur d'onde* λ.
Exprimer alors la relation entre T (période de l'onde sinusoïdale), λ (longueur d'onde de l'onde sinusoïdale) et v (vitesse de propagation du signal le long de la corde).

1.3. *On donne la relation liant* T_0 *et* T, *lorsque l'onde progressive se propageant et se réfléchissant le long d'une corde tendue est sinusoïdale :* $T_0 = n \times T$.
Comment nomme t-on une telle onde ?

1.4. Déduire de la relation donnée au 1.3. , et des résultats des questions 1.1. et 1.2. l'expression de la longueur d'onde λ de l'onde sinusoïdale en fonction de la longueur L de la corde tendue.

1.5. *On suppose que la corde tendue émet un son de fréquence* f_n.
On donne la relation liant la longueur d'onde λ de l'onde sinusoïdale, la fréquence f_n *du son émis par la corde tendue et la vitesse* v *de propagation du signal le long de la corde :* $\lambda = \frac{v}{f_n}$.
Déduire de cette relation et du résultat de la question 1.4. une relation entre la fréquence f_n du son émis par la corde tendue, la vitesse v de propagation du signal le long de la corde et la longueur L de la corde tendue.

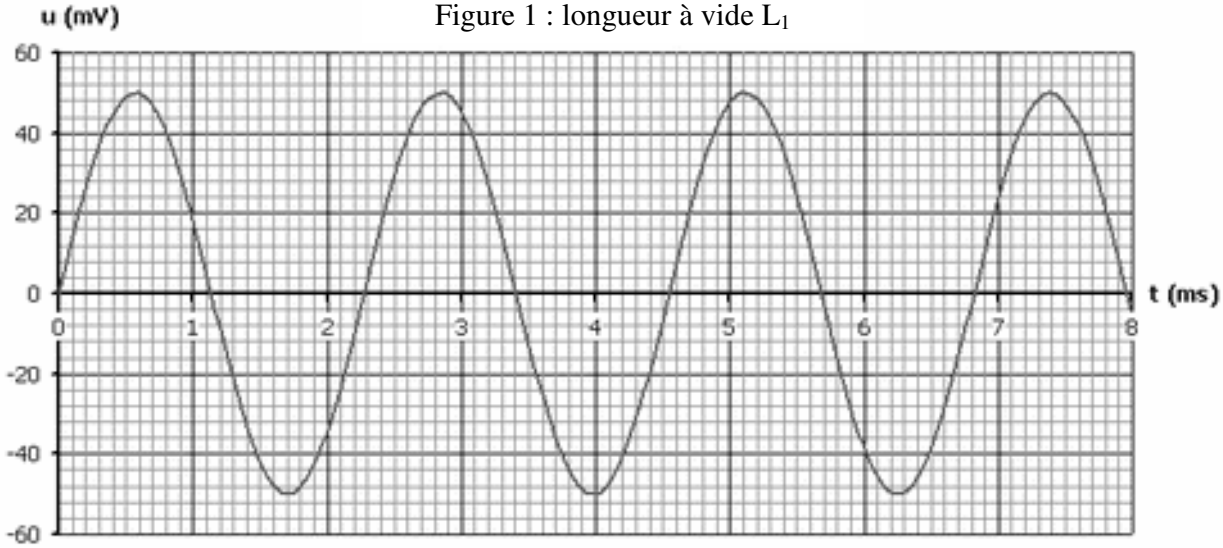
2. Détermination de la vitesse de propagation d'une onde sonore le long d'une corde tendue

Une corde de guitare tendue de longueur à vide $L_1 = 68$ *cm est accordée sur une note.*
On pince la corde et on mesure la fréquence du son émis grâce à un microphone couplé à la carte son d'un ordinateur, muni d'un logiciel de traitement du son.
Le logiciel d'acquisition est muni d'un filtre électronique lui permettant d'isoler la fréquence de réponse spectrale de plus grande amplitude : la fréquence fondamentale.

2.1. Quelle(s) condition(s) doit remplir un instrument de musique pour produire un son ?

2.2. À partir de l'oscillogramme ci-après, déterminer la valeur de la période T_1 ainsi que la fréquence f_1 du son émis par la corde tendue.

Figure 1 : longueur à vide L_1



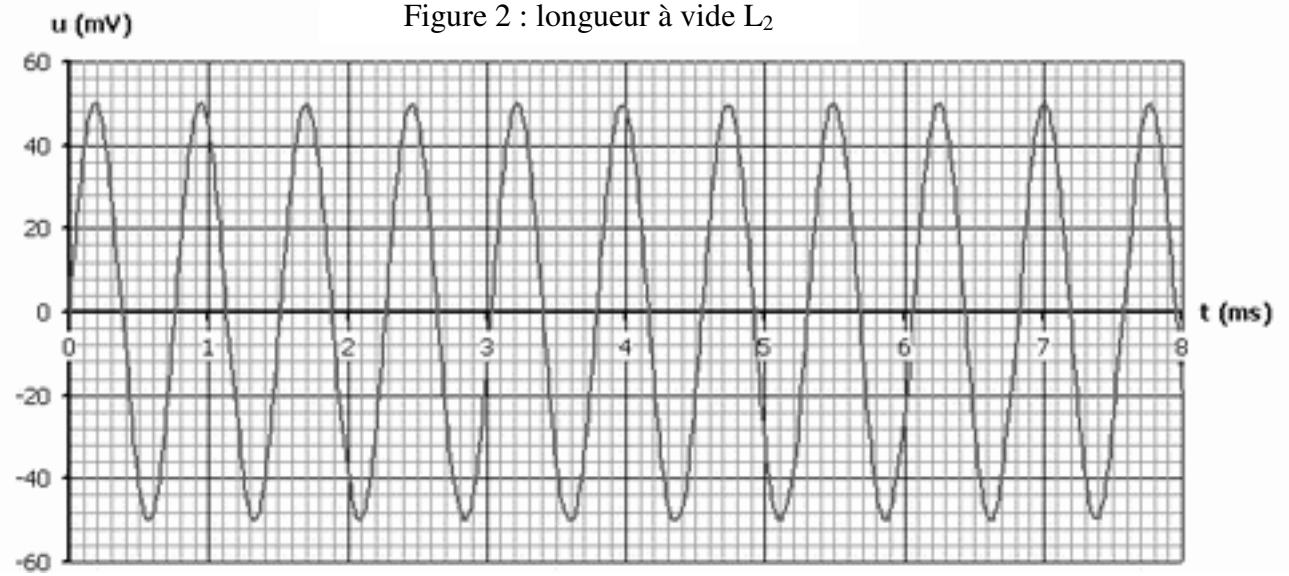
2.3. Déterminer la valeur de la vitesse de propagation de l'onde sonore le long de la corde à partir de la relation établie à la question 1.5. et de la valeur de la fréquence f_1.

3. Détermination de la longueur d'une corde

On diminue la longueur L libre de la corde de guitare. On pince la corde et on mesure à nouveau la ***fréquence fondamentale*** *du son émis.*

3.1. Déterminer, à partir de l'oscillogramme ci-dessous, la valeur de la période T_2 et celle de la fréquence f_2 du son émis.

Figure 2 : longueur à vide L_2



3.2. On suppose que la vitesse v de propagation de l'onde sonore est toujours la même qu'à la question 2.3. ; déduire du résultat de la question 3.1. et de la relation établie au 1.5. , la longueur libre L_2 de la corde.

4. Modes de vibration d'une corde tendue entre deux points fixes

4.1. Allure de la corde et vocabulaire

On donne, en ***annexe 3****, l'allure d'une corde, lors d'une mesure de fréquence correspondant à un mode harmonique : légender le schéma en annexe 3.* ***L'annexe 3 est à rendre avec la copie.***

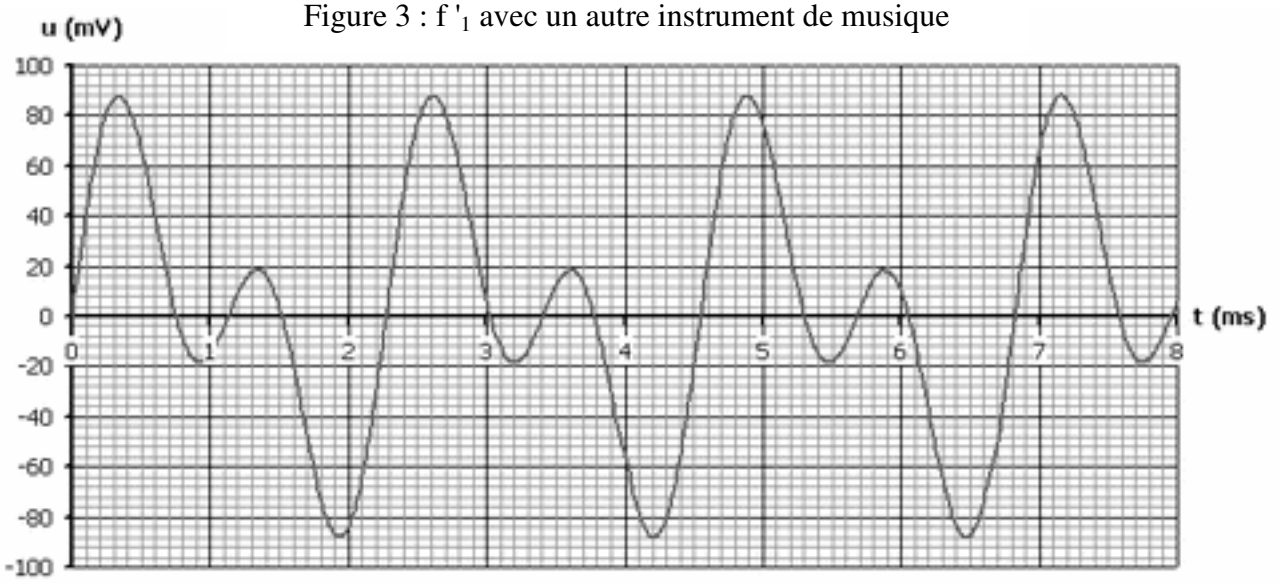
4.2. Donner sur un schéma, l'allure de la corde, lors de la mesure de la fréquence correspondant au mode harmonique 3.

5. Acoustique musicale et physique des sons

5.1. Hauteur d'un son

On joue une note de fréquence f '$_1$ *avec un autre instrument de musique : on obtient la réponse en fréquence suivante :*

Figure 3 : f '$_1$ avec un autre instrument de musique



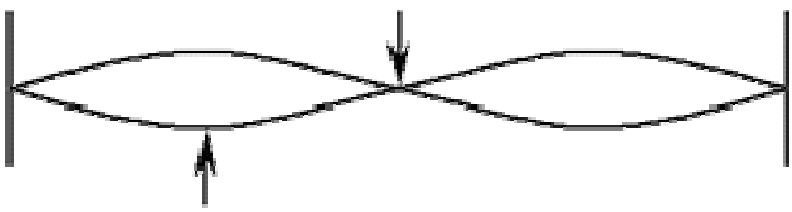
5.1.1. Définir la hauteur d'un son.

5.1.2. Préciser la hauteur du son correspondant à la note de fréquence f '$_1$.

5.2. Préciser de quoi dépend le timbre d'un son.

5.3. Comparer les hauteurs et les timbres des sons correspondant aux fréquences f_1 et f '$_1$.

ANNEXE 3



Antilles 09/2004

EXERCICE I. DÉTERMINATION DE LA VISCOSITÉ D'UNE HUILE MOTEUR (5,5 points)

Dans les moteurs à combustion, on minimise les frottements entre les pièces mécaniques en utilisant des huiles afin d'obtenir un frottement visqueux. Plus une huile est épaisse, plus sa viscosité est élevée.
On souhaite déterminer expérimentalement la viscosité d'une huile moteur. Pour cela on filme la chute verticale d'une balle dans cette huile moteur avec une caméra numérique.
L'exploitation du film avec un ordinateur permet de déterminer les valeurs de vitesse de la balle en fonction du temps.
*On obtient le graphe donné dans l'**annexe 1 qui est À RENDRE AVEC LA COPIE**.*

1. Validité de la modélisation de la force de frottement

Pour étudier le mouvement de la balle, on se place dans le référentiel du laboratoire. On prendra l'axe vertical Oz dirigé vers le bas.

Les caractéristiques de la balle sont : masse m = 35,0 g ; rayon R = 2,00 cm ; volume V = 33,5 cm^3 .
La masse volumique de l'huile est ρ_{huile} = 0,910 $g.cm^{-3}$.

On suppose que la force de frottement s'exprime sous la forme $\vec{f} = -k \times \vec{v}_G$ où $\vec{v}_G$ est la vitesse du centre d'inertie de la balle. On appellera v_G la composante de la vitesse suivant l'axe Oz.

1.1. Faire l'inventaire des forces extérieures appliquées à la balle en chute verticale dans l'huile, puis les représenter sur un schéma.

1.2. En appliquant la deuxième loi de Newton, établir l'équation différentielle du mouvement de la balle dans le référentiel du laboratoire.

1.3. Montrer que $\frac{dv_G}{dt}$ peut se mettre sous la forme : $\frac{dv_G}{dt} = A - B \times v_G$

avec $A = g \times (1 - \frac{\rho_{huile} \times V}{m})$ et $B = \frac{k}{m}$.

1.4. Vérifier que la constante A = 1,27 S.I. en précisant son unité. On donne la valeur du champ de pesanteur g = 9,81 $m.s^{-2}$.

1.5. *Le mouvement de chute de la balle présente deux régimes visibles sur la représentation graphique $v_G = f(t)$ donnée en **annexe 1**.*

1.5.1. Séparer, sur le graphe en **annexe 1**, par un axe vertical les domaines des deux régimes. On précisera le domaine du régime permanent et le domaine du régime transitoire du mouvement de la balle.

1.5.2. Relever la valeur de la vitesse limite v_{lim} sur la représentation graphique $v_G = f(t)$.

1.5.3. Que vaut l'accélération de la balle quand celle-ci atteint la vitesse limite ?

1.6. *Connaissant la constante A donnée en 1.4. et la constante B = 7,5 s^{-1}, la méthode d'Euler permet d'estimer par le calcul la valeur de la vitesse de la balle en fonction du temps en utilisant les deux relations :*

$$\frac{dv_G(t_i)}{dt} = A - B \times v_G(t_i)$$

$$v_G(t_{i+1}) = v_G(t_i) + \frac{dv_G(t_i)}{dt} \times \Delta t \qquad \text{où } \Delta t \text{ est le pas d'itération.}$$

Nous obtenons le tableau de valeurs suivant :

t (s)	0	0,080	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48	0,56
$\frac{dv_G}{dt}$ ($m.s^{-2}$)	?	0,51	0,20	?	0,03	0,02	0,00	0,00
v_G ($m.s^{-1}$)	0	0,102	0,143	?	0,165	0,167	0,169	0,169

1.6.1. Quel est le pas d'itération de la méthode d'Euler proposée ?

1.6.2. Que vaut l'accélération à l'instant t = 0 s ?

En utilisant la méthode d'Euler :

1.6.3. Calculer la valeur de la vitesse à l'instant t = 0,24 s.

1.6.4. En déduire la valeur de l'accélération à l'instant t = 0,24 s.

1.7. Placer sur la représentation $v_G = f(t)$ de l'**annexe 1** les valeurs des vitesses obtenues par la méthode d'Euler et tracer la courbe passant par ces points.

1.8. Sur quel paramètre peut-on agir pour améliorer la résolution de l'équation différentielle par la méthode d'Euler ?
En comparant la courbe obtenue par la méthode d'Euler et les points expérimentaux, la modélisation de la force de frottement de l'huile sur la balle $\vec{f} = -k \times \vec{v}_G$ est-elle valide ? Justifier votre réponse.

2. Détermination de la viscosité de l'huile moteur

Pour des vitesses faibles, la formule de Stokes permet de modéliser la force de frottement fluide $\vec{f}$ agissant sur un corps sphérique en fonction de la viscosité η de l'huile, du rayon de la balle R et de la vitesse de déplacement $\vec{v}_G$ de la balle telle que :

$\vec{f} = -6\,\pi\,\eta\,R\,\vec{v}_G$ avec η en Pa.s, R en m et v_G en $m.s^{-1}$.

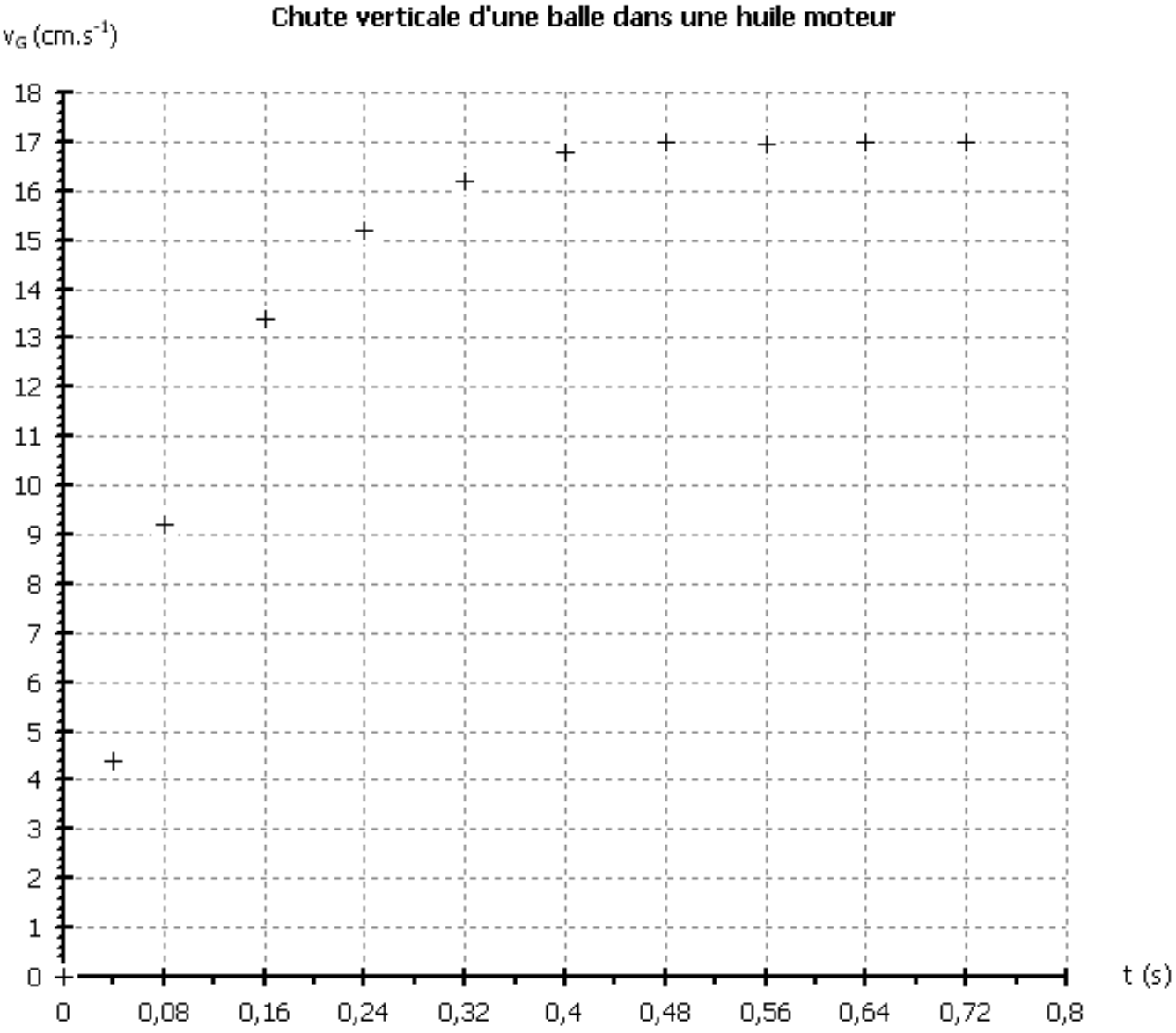
2.1. En vous aidant de l'expression de B donnée à la question 1.3 et de l'hypothèse $\vec{f} = -k \times \vec{v}_G$, exprimer la viscosité η en fonction de B, m et R.

2.2. Calculer la viscosité η de l'huile étudiée.

2.3. À l'aide des valeurs de viscosité données ci-dessous, identifier l'huile de moteur étudiée.

	Huile moteur à 20°C		
	SAE 10	SAE 30	SAE 50
η (Pa.s)	0,088	0,290	0,700

ANNEXE 1


Chute verticale d'une balle dans une huile moteur
v_G (cm.s^{-1})
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
t (s)
0
0,08
0,16
0,24
0,32
0,4
0,48
0,56
0,64
0,72
0,8