Corrigé complet — Bac S 2003 Liban (ancien programme)

Physique-chimie, Bac S (épreuve écrite) **16 points** **3 h 30**

Ex 1	**Etude de la pile cuivre argent** Quotient de réaction · Constante d'équilibre · Critère d'évolution spontanée · Pile électrochimique · Réactions aux électrodes	3 pts	39 min	8 questions	p. 2
Ex 2	**Etude de l'estérification** Estérification · Tableau d'avancement · Taux d'avancement final · Transformation lente et limitée · Facteur cinétique température · Trempe	4 pts	52 min	8 questions	p. 6
Ex 3	**Evolution temporelle de deux oscillateurs** Oscillateur masse-ressort · Deuxième loi de Newton · Analyse dimensionnelle · Énergie mécanique · Circuit LC · Capteur capacitif	9 pts	1 h 57	8 questions	p. 9
Ex 4	**Spécialité : Synthèse d'un arôme: la vanilline** Montage à reflux · Catalyseur · Estérification et hydrolyse d'un ester · Quantité de matière et réactif limitant · Rendement d'une synthèse · Déplacement d'un équilibre	4 pts	52 min	9 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.

Etude de la pile cuivre argent

Bac S 2003 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **3 points** **Durée conseillée 39 min**

1 Parmi les deux réactions possibles, quelle est celle associée à la transformation chimique du système ?

Le dépôt gris est de l'argent métallique $\mathrm{Ag(s)}$ qui se forme. La teinte bleue, due aux ions $\mathrm{Cu^{2+}(aq)}$, se renforce : ces ions sont produits.

Argent solide et ions cuivre (II) sont donc les produits de la transformation.

Réaction (1) : $\mathrm{Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)}$

MÉTHODE
Relier chaque observation à une espèce : une couleur qui s'intensifie signale une espèce colorée formée, un dépôt signale un solide formé. Les espèces formées sont à droite de l'équation.

2 Rappeler le critère d'évolution spontanée.

On compare le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K de la réaction :

- si $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct de l'équation ;
- si $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse ;
- si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.

Le système évolue spontanément de façon que Q_r se rapproche de K.

PIÈGE
$Q_{r,i}$ et K doivent être écrits pour la même équation, lue dans le même sens. Ici $K_2 = 1/K_1$: changer de sens d'écriture inverse la constante et le quotient.

3 Calculer le quotient de réaction initial puis, avec le critère d'évolution spontanée, montrer que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations de l'élève.

Données utiles $V_1 = 50$ mL ; $C_1 = 1{,}0\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_2 = 50$ mL ; $C_2 = 0{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$

Concentrations initiales dans le mélange, de volume $V_1 + V_2 = 100$ mL :

$$[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1{,}0 \times 50}{100} = 0{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

$$[\mathrm{Ag^{+}}]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}50 \times 50}{100} = 0{,}25\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Pour la réaction (1), les solides n'apparaissant pas dans le quotient :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ag^{+}}]_i^2} = \frac{0{,}50}{0{,}25^2} = 8{,}0$$

$Q_{r,i} < K_1$: le système évolue dans le sens direct de (1). Il se forme de l'argent (dépôt gris) et des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ (bleu plus intense).

$Q_{r,i} = 8{,}0 < K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$: évolution dans le sens direct de (1), conforme aux observations.

PIÈGE
Utiliser C_1 et C_2 sans tenir compte de la dilution : chaque solution est diluée deux fois lors du mélange. Autre oubli fréquent : le carré sur $[\mathrm{Ag^{+}}]$, imposé par le nombre stœchiométrique 2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données. Avec la réaction (2), on trouverait $Q_{r,i} = 0{,}125 > K_2$: évolution en sens inverse de (2), donc la même conclusion.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.0 \times 50}{100} \approx 0.5$

$\frac{0.50 \times 50}{100} \approx 0.25$

$\frac{0.50}{0.25^2} \approx 8$

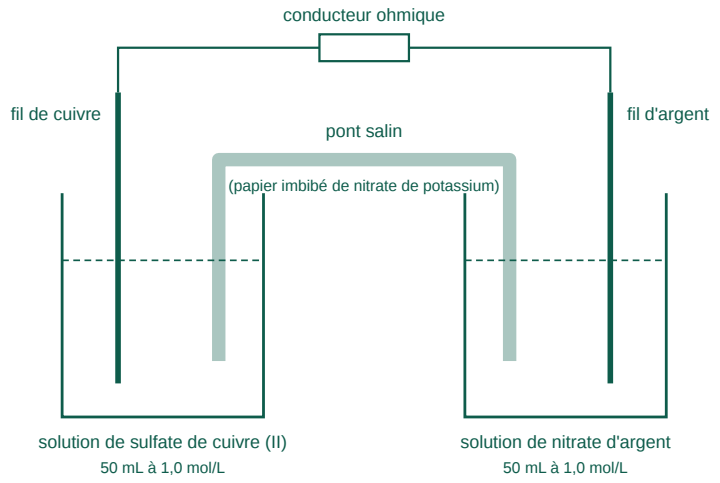
$\frac{0.25^2}{0.50} \approx 0.125$

1 Faire un schéma de la pile réalisable avec le matériel donné.

Chaque demi-pile associe un métal à la solution contenant son cation : le fil de cuivre plonge dans la solution de sulfate de cuivre (II), le fil d'argent dans la solution de nitrate d'argent. Le papier imbibé de nitrate de potassium relie les deux solutions.

Pile : fil de cuivre dans $Cu^{2+}(aq)$, pont salin, fil d'argent dans $Ag^{+}(aq)$ (voir schéma).

PIÈGE
Mélanger les deux solutions dans un seul bécher : le transfert d'électrons serait direct, comme dans la partie A, et aucun courant ne passerait dans le circuit extérieur.



1 · Pile cuivre-argent réalisée avec le matériel fourni

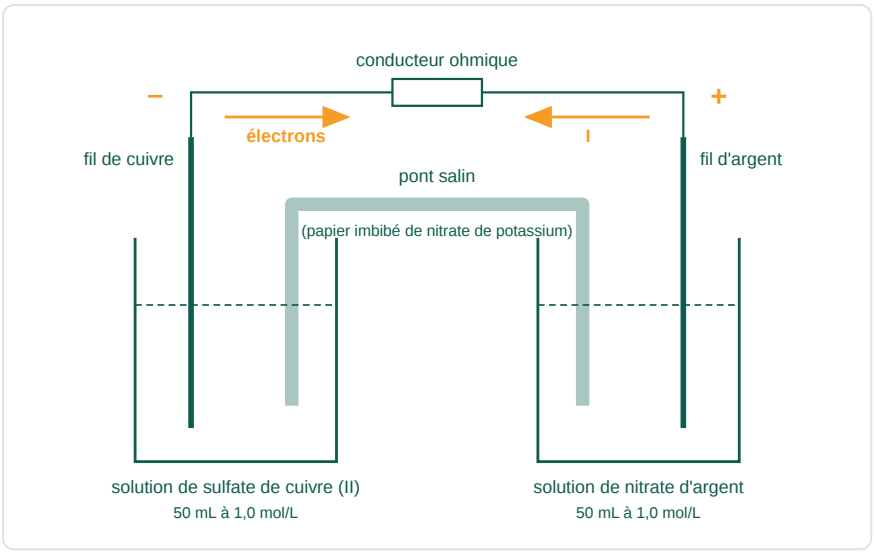
2.a Préciser sur le schéma le sens de circulation des électrons dans le circuit et la polarité des électrodes.

Dans le circuit extérieur, le courant sort de la borne positive de la pile et rentre par la borne négative. Il va de l'argent vers le cuivre : le fil d'argent est la borne $+$, le fil de cuivre la borne $-$.

Les électrons circulent en sens inverse du courant : du cuivre vers l'argent.

Cuivre : pôle $-$; argent : pôle $+$; électrons du fil de cuivre vers le fil d'argent par le circuit extérieur.

COMPRENDRE
Les électrons ne circulent que dans les métaux. Dans les solutions et le pont salin, le courant est assuré par les ions, ce qui ferme le circuit et maintient les solutions électriquement neutres.



2.a · Schéma complété : sens des électrons et polarité des électrodes

2.b Écrire les équations des réactions modélisant les transformations ayant lieu à chaque électrode.

Électrode de cuivre (pôle $-$) : elle fournit des électrons au circuit, il s'y produit une oxydation (anode).

$$\mathrm{Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-}$$

Électrode d'argent (pôle $+$) : elle reçoit les électrons, il s'y produit une réduction (cathode).

$$\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)}$$

Cuivre : $\mathrm{Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-}$; argent : $\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)}$

MÉTHODE
Partir du sens des électrons : l'électrode d'où ils partent est le siège d'une oxydation, celle où ils arrivent le siège d'une réduction. Anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne.

2.c Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile.

Les électrons cédés par le cuivre sont tous captés par les ions argent : on multiplie par 2 la réduction de $\mathrm{Ag^+}$ avant d'additionner les deux équations.

$$\mathrm{Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)}$$

COMPRENDRE
C'est la réaction (1) de la partie A. La transformation est la même, mais les réactifs sont séparés : les électrons échangés passent par le circuit extérieur, où ils sont utilisables.

2.d La pile cuivre-argent en fonctionnement est-elle un système dans l'état d'équilibre ou hors équilibre ? Justifier avec le critère d'évolution spontanée.

Données utiles $C_1 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_2 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$

Les solutions ne sont pas mélangées : $[\text{Cu}^{2+}]_i = C_1$ et $[\text{Ag}^+]_i = C_2$.
Pour la réaction (1) :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{C_1}{C_2^2} = \frac{1{,}0}{1{,}0^2} = 1{,}0$$

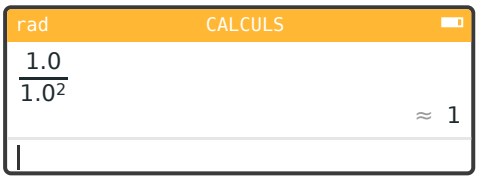
$Q_{r,i} \neq K_1$: le système n'est pas à l'équilibre. Comme $Q_{r,i} < K_1$, il évolue dans le sens direct de (1), en accord avec le sens du courant observé.

$Q_{r,i} = 1{,}0 < K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$: la pile en fonctionnement est un système hors équilibre.

COMPRENDRE

Pendant le fonctionnement, $[\text{Cu}^{2+}]$ augmente et $[\text{Ag}^+]$ diminue : Q_r croît vers K_1. Quand $Q_r = K_1$, l'équilibre est atteint, plus aucun courant ne circule : la pile est usée.

À LA CALCULATRICE



Etude de l'estérification

Bac S 2003 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Écrire l'équation de la réaction d'estérification qui se produit dans chaque ampoule. Nommer l'ester formé.

L'acide éthanoïque réagit avec l'éthanol pour donner un ester et de l'eau :

$$CH_3COOH\,(l) + C_2H_5OH\,(l) = CH_3COOC_2H_5\,(l) + H_2O\,(l)$$

L'ester formé est l'**éthanoate d'éthyle**, $CH_3COOC_2H_5$.

PIÈGE
Oublier l'eau parmi les produits, ou écrire une flèche simple : la réaction est limitée, on garde le signe « = » (ou une double flèche).

MÉTHODE
Nom d'un ester : la chaîne venant de l'acide prend la terminaison « -oate » (éthanoate), celle venant de l'alcool devient un groupe alkyle (éthyle).

2 Pourquoi refroidit-on rapidement les ampoules avant chaque dosage ?

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement l'ampoule, on rend la vitesse de l'estérification pratiquement nulle. C'est une **trempe**.

La composition du mélange reste figée : le dosage donne bien la quantité d'acide présente à la date t où l'ampoule a été sortie de l'enceinte.

COMPRENDRE
Sans trempe, l'estérification se poursuivrait pendant le dosage et la quantité d'acide mesurée ne correspondrait plus à la date t.

3.a À l'aide du tableau d'avancement de la réaction, déterminer l'avancement maximal x_{max}.

Données utiles $n_0 = 0{,}10$ mol de chaque réactif

(mol)	CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O
initial	$0{,}10$	$0{,}10$	0	0
date t	$0{,}10 - x$	$0{,}10 - x$	x	x
final	$0{,}10 - x_f$	$0{,}10 - x_f$	x_f	x_f

Les réactifs sont en proportions stœchiométriques. Si la transformation était totale, ils seraient tous deux entièrement consommés : $0{,}10 - x_{max} = 0$.

$x_{max} = 0{,}10 \text{ mol} = 100 \text{ mmol}$

COMPRENDRE
x_{max} est une valeur théorique, calculée comme si la réaction était totale. Elle est la même pour les dix ampoules, toutes préparées de façon identique.

3.b Calculer l'avancement final x_f dans chaque ampoule et reporter les valeurs dans le tableau de l'annexe.

Données utiles $n_0 = 100$ mmol ; quantités n d'acide restant (tableau de l'annexe)

D'après le tableau d'avancement, l'acide restant dans une ampoule vaut $n = n_0 - x_f$, donc :

$$x_f = n_0 - n = 100 - n \quad \text{(en mmol)}$$

Exemple, ampoule ouverte à $t = 4$ h : $x_f = 100 - 75 = 25$ mmol.

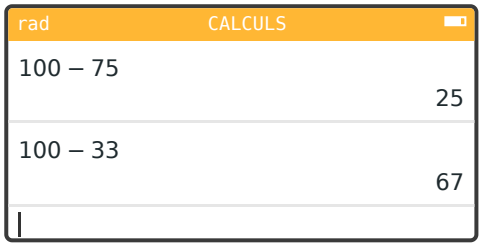
t (h)	n (mmol)	x_f (mmol)	τ
0	100	0	0
4	75	25	0,25
10	64	36	0,36
20	52	48	0,48
40	44	56	0,56
100	36	64	0,64
150	35	65	0,65
200	34	66	0,66
250	33	67	0,67
300	33	67	0,67

$x_f = 100 - n$: de 0 mmol ($t = 0$) à 67 mmol ($t \geqslant 250$ h).

PIÈGE
Recopier n dans la ligne x_f : le dosage donne l'acide **restant**, pas l'acide consommé.

COMPRENDRE
Le sujet appelle « avancement final » l'avancement atteint dans l'ampoule au moment du dosage. Le véritable état final du système n'est atteint que lorsque n ne varie plus (33 mmol).

À LA CALCULATRICE



4 Définir le taux d'avancement final τ. Le calculer pour chaque ampoule et reporter les valeurs dans le tableau de l'annexe.

Données utiles $x_{max} = 100$ mmol (3.a) ; x_f (3.b)

Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

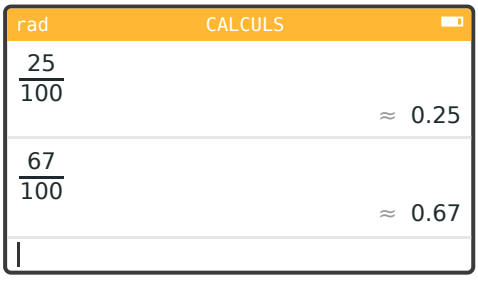
Ici $\tau = \dfrac{x_f}{100}$ avec x_f en mmol. Exemple à $t = 4$ h : $\tau = \dfrac{25}{100} = 0{,}25$.

Les valeurs figurent sur la dernière ligne du tableau de la question 3.b.

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$; il passe de 0 à 0,67 (soit 67 %).

COMPRENDRE
τ est sans unité, compris entre 0 et 1. Deux chiffres significatifs, comme les quantités dosées. $\tau = 1$ signifierait une transformation totale.

À LA CALCULATRICE



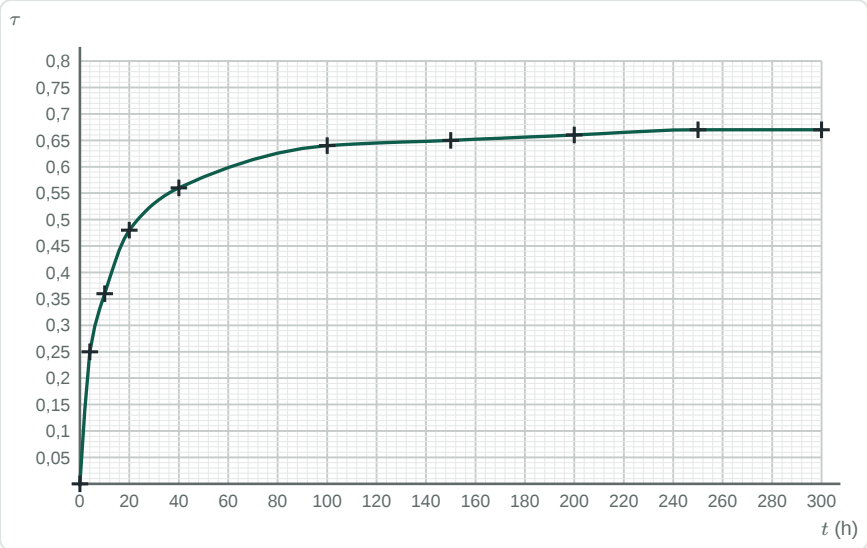
5 Tracer la courbe $\tau(t)$ représentant le taux d'avancement de l'estérification en fonction du temps (1 cm pour 20 h ; 1 cm pour 0,05).

Données utiles valeurs de τ (4)

On place les dix points $(t\,;\,\tau)$ du tableau, puis on trace à la main une courbe régulière passant au plus près des points.

La courbe part de l'origine, croît de moins en moins vite, puis présente un palier horizontal à $\tau = 0{,}67$.

MÉTHODE
Ne pas relier les points à la règle : on trace une courbe lissée. Avec l'échelle imposée, le graphe mesure 15 cm de large et environ 14 cm de haut.



5 · Taux d'avancement de l'estérification en fonction du temps (points du tableau et courbe lissée)

6 À partir de l'allure de la courbe $\tau(t)$, énoncer deux propriétés de la transformation étudiée.

- τ augmente progressivement et ne se stabilise qu'après plus de 200 heures, bien que le mélange soit à 100 °C : la transformation est **lente**.
- La courbe tend vers un palier à $\tau = 0{,}67 < 1$: aucun réactif n'est épuisé dans l'état final, la transformation est **limitée** (non totale).

L'estérification est une transformation lente et limitée.

COMPRENDRE
Le palier correspond à un état d'équilibre : l'ester et l'eau formés réagissent entre eux (hydrolyse) aussi vite que l'acide et l'alcool. La valeur $0{,}67$ est typique d'un mélange équimolaire avec un alcool primaire.

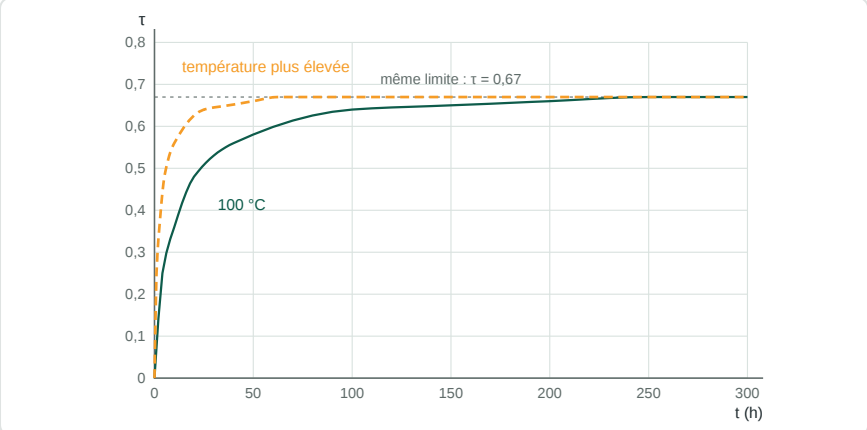
7 Tracer, sur le même graphe, l'allure de la courbe qui serait obtenue à une température plus élevée. Justifier.

La température est un facteur cinétique : à température plus élevée, la transformation est plus rapide. La nouvelle courbe monte donc plus vite (elle est au-dessus de la précédente au départ) et atteint son palier plus tôt.

En revanche, la température ne modifie pas l'état final de l'estérification : le palier reste à $\tau = 0{,}67$.

Même palier $\tau = 0{,}67$, atteint plus rapidement : courbe en tirets orange.

PIÈGE
Dessiner un palier plus haut. Chauffer fait gagner du temps, pas du rendement : la limite de l'estérification ne dépend pas de la température.



7 · Allure de la courbe à température plus élevée (tirets orange) : montée plus rapide, même palier

Evolution temporelle de deux oscillateurs

Bac S 2003 Liban (ancien programme) · Exercice 3 **9 points** **Durée conseillée 1 h 57**

1 Partie A. Pour chacun des trois enregistrements, indiquer la condition de fonctionnement de la soufflerie (a, b ou c) et le régime d'évolution.

La soufflerie crée un coussin d'air sous le solide : plus elle est puissante, plus les frottements sont faibles, donc moins les oscillations sont amorties.

- Enregistrement 3 : amplitude constante, aucun amortissement, donc soufflerie à puissance maximale (a).
- Enregistrement 1 : oscillations dont l'amplitude décroît, amortissement faible, donc puissance légèrement diminuée (b).
- Enregistrement 2 : retour à l'équilibre sans aucune oscillation, amortissement fort, donc puissance fortement diminuée (c).

Enregistrement 1 : (b), pseudo-périodique ; enregistrement 2 : (c), apériodique ; enregistrement 3 : (a), périodique.

PIÈGE
Associer « puissance maximale » à l'enregistrement le plus amorti. La soufflerie ne freine pas le solide : elle le soulève et supprime le frottement sur la table.

COMPRENDRE
L'oscillateur masse-ressort n'est plus au programme actuel de spécialité. La deuxième loi de Newton, l'analyse dimensionnelle et l'énergie mécanique utilisées dans cette partie restent, elles, des outils du programme.

2 Partie A, frottements négligeables. a) Représenter et nommer les forces sur S. b) Établir l'équation différentielle. c) Nommer et déterminer X_M et Φ_0. d) Déterminer T_0. e) Choisir l'expression de T_0 par analyse dimensionnelle, puis calculer k.

Données utiles $m = 100$ g ; à $t = 0$: $x = 10{,}0$ cm et vitesse nulle

a) Système : solide S ; référentiel terrestre supposé galiléen. Trois forces s'exercent sur S (schéma ci-dessous) :

- le poids $\vec{P}$, vertical, vers le bas ;
- la réaction $\vec{R}$ du support (action du coussin d'air), verticale, vers le haut ;
- la force de rappel du ressort $\vec{F} = -k\,x\,\vec{i}$, horizontale, dirigée vers O.

$\vec{P}$ (poids), $\vec{R}$ (réaction du support), $\vec{F}$ (force de rappel du ressort).

b) Deuxième loi de Newton : $\vec{P} + \vec{R} + \vec{F} = m\,\vec{a}$.

Le mouvement de G est horizontal : $\vec{P}$ et $\vec{R}$ se compensent. En projection sur l'axe $(O, \vec{i})$, avec $a_x = \dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}$:

$$-k\,x = m\,\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}$$

$$m\,\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + k\,x = 0$$

c) X_M est l'amplitude des oscillations ; Φ_0 est la phase à l'origine des dates.

Vitesse : $v = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -X_M\,\dfrac{2\pi}{T_0}\,\sin\left(\dfrac{2\pi t}{T_0} + \Phi_0\right)$.

À $t = 0$: $v(0) = 0$ impose $\sin\Phi_0 = 0$, donc $\Phi_0 = 0$ ou $\Phi_0 = \pi$.

De plus $x(0) = X_M\cos\Phi_0 = 10{,}0$ cm est positif, et $X_M > 0$: il faut $\cos\Phi_0 = 1$.

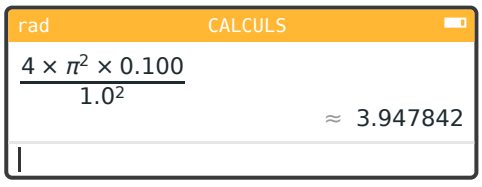
$X_M = 10{,}0$ cm (amplitude) et $\Phi_0 = 0$ rad (phase à l'origine).

PIÈGE
Dessiner $\vec{F}$ vers la droite. Sur le schéma, $x > 0$: le ressort est étiré et ramène S vers O. Les longueurs de $\vec{P}$ et $\vec{R}$ doivent être égales.

COMPRENDRE
T_0 est lue avec deux chiffres significatifs : k s'écrit donc avec deux chiffres, soit $3{,}9\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$. On garde $3{,}95$ pour les calculs suivants, afin de ne pas cumuler les arrondis.

MÉTHODE
Lire une période sur plusieurs oscillations, puis diviser : la lecture est plus précise. Le facteur 2π est sans dimension, il ne joue aucun rôle dans l'analyse dimensionnelle.

À LA CALCULATRICE



d) Sur l'enregistrement 3 (régime périodique, sans frottement), on compte 3 oscillations complètes entre $t = 0$ et $t = 3{,}0$ s : $T_0 = \dfrac{3{,}0}{3}$.

$T_0 = 1{,}0$ s

e) Une force s'écrit $F = k\,x$ et aussi $F = m\,a$: sa dimension est $M \cdot L \cdot T^{-2}$. Donc $[k] = \dfrac{M \cdot L \cdot T^{-2}}{L} = M \cdot T^{-2}$, puis

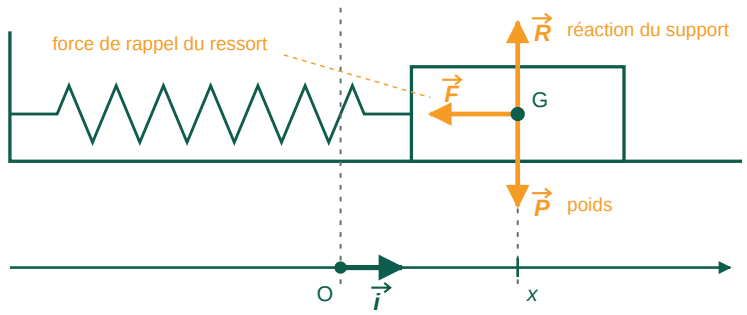
$$\left[\frac{m}{k}\right] = \frac{M}{M \cdot T^{-2}} = T^2$$

- $2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$ a la dimension T : homogène à une durée ;
- $2\pi\sqrt{\dfrac{k}{m}}$ a la dimension T^{-1} : à rejeter ;
- $2\pi\dfrac{m}{k}$ a la dimension T^2 : à rejeter.

On retient $T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$, d'où $T_0^2 = 4\pi^2\dfrac{m}{k}$ et

$$k = \frac{4\pi^2 m}{T_0^2} = \frac{4\pi^2 \times 0{,}100}{1{,}0^2} = 3{,}95\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$ et $k \approx 3{,}9\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$



2 · Schéma n°2 complété : forces sur S à l'instant t (ici $x > 0$, ressort étiré)

3 Partie A, régime périodique. a) Exprimer E_P, E_C et E. b) Que dire de E ? La calculer à $t = 0$; en déduire la vitesse au passage par la position d'équilibre. c) Identifier les courbes du schéma n°3. d) Pourquoi E diminue-t-elle en régime pseudo-périodique ?

Données utiles $m = 0{,}100$ kg ; $X_M = 0{,}100$ m (Q2) ; $k = 3{,}95\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ (Q2)

a) Énergie potentielle élastique : $E_P = \frac{1}{2}\,k\,x^2$. Énergie cinétique : $E_C = \frac{1}{2}\,m\,v^2$.

$$E = E_C + E_P = \frac{1}{2}\,m\,v^2 + \frac{1}{2}\,k\,x^2$$

b) Les frottements sont négligeables : l'énergie mécanique se conserve, E est constante au cours du mouvement.

À $t = 0$, la vitesse est nulle et $x = X_M$: $E = \frac{1}{2}\,k\,X_M^2 = \frac{1}{2} \times 3{,}95 \times 0{,}100^2 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ J.

Au passage par la position d'équilibre, $x = 0$ donc $E_P = 0$ et $E = \frac{1}{2}\,m\,v^2$:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1{,}975 \times 10^{-2}}{0{,}100}} = 0{,}63\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$E = 2{,}0 \times 10^{-2}$ J (constante) et $v = 0{,}63\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à la position d'équilibre.

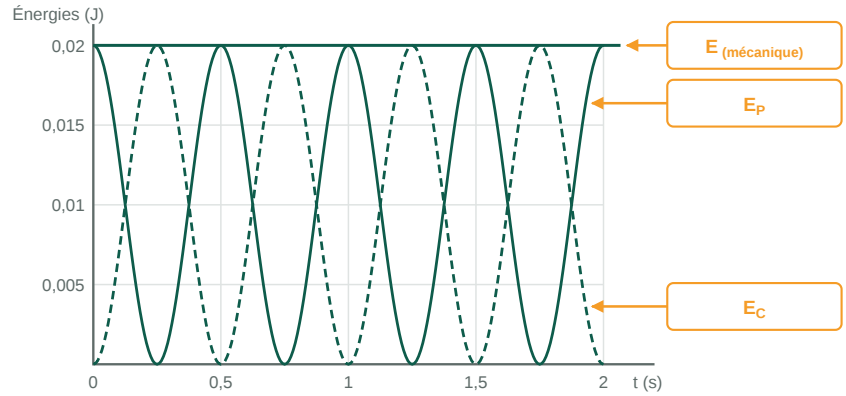
c) La droite horizontale, à $0{,}02$ J, est l'énergie mécanique E, constante.

À $t = 0$, $x = X_M$ et $v = 0$: E_P est maximale, égale à E, et E_C est nulle. La courbe qui part de $0{,}02$ J est donc E_P, celle qui part de 0 est E_C. À chaque instant, leur somme vaut $0{,}02$ J.

Cadre du haut : E ; cadre du milieu : E_P ; cadre du bas : E_C.

d) En régime pseudo-périodique, les frottements ne sont plus négligeables. Leur travail est résistant : à chaque oscillation, une partie de l'énergie mécanique est transférée au milieu extérieur sous forme thermique.

E diminue car les frottements dissipent de l'énergie.

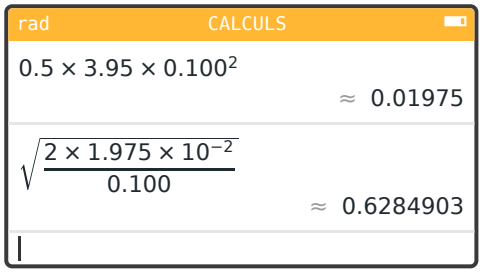


3 · Schéma n°3 complété (E_C est tracée ici en tirets pour la distinguer de E_P)

PIÈGE
Laisser X_M en centimètres dans le calcul de E : avec $10{,}0$ au lieu de $0{,}100$, l'énergie est multipliée par 10^4.

COMPRENDRE
Les énergies varient deux fois plus vite que x : leur période est $T_0/2 = 0{,}5$ s. La valeur calculée, $0{,}02$ J, est bien celle du palier du schéma n°3.

À LA CALCULATRICE



1 Partie B. Tracer l'allure de la tension aux bornes du condensateur en fonction du temps pour les deux régimes d'évolution du circuit (R, L, C), et les nommer.

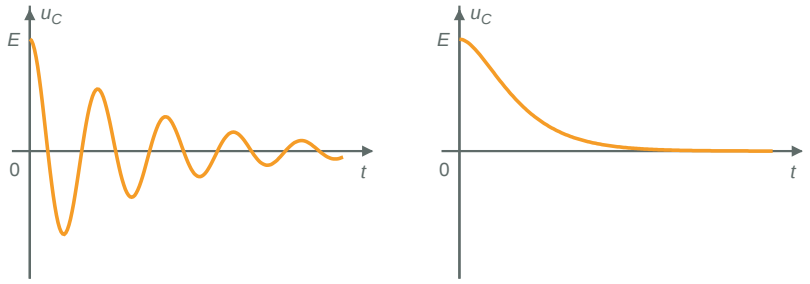
Au début de la décharge, le condensateur est chargé : $u_C(0) = E$. La résistance dissipe de l'énergie par effet Joule, donc u_C finit par s'annuler.

- R faible : u_C oscille autour de zéro avec une amplitude qui décroît ; c'est le régime pseudo-périodique.
- R grande : u_C revient vers zéro sans osciller ; c'est le régime apériodique.

R faible : régime pseudo-périodique ; R grande : régime apériodique (allures ci-dessous).

COMPRENDRE
Les circuits avec bobine (RL, RLC) et les oscillations électriques ne sont plus au programme actuel de spécialité ; le condensateur et le circuit RC le sont toujours.

MÉTHODE
L'analogie avec la partie A guide le tracé : R joue le rôle des frottements, q celui de x. Les deux courbes partent de E avec une tangente horizontale.



Régime pseudo-périodique (R faible) **Régime apériodique (R grande)**

1 · Allure de $u_C(t)$ pendant la décharge, pour les deux régimes

2 Partie B, avec $R = 0$. Reproduire la partie du circuit correspondant à la décharge, puis établir l'équation différentielle vérifiée par la charge q du condensateur.

On note q la charge de l'armature reliée à la borne positive pendant la charge, et on oriente i vers cette armature : $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$.

Tension aux bornes du condensateur : $u_C = \dfrac{q}{C}$.

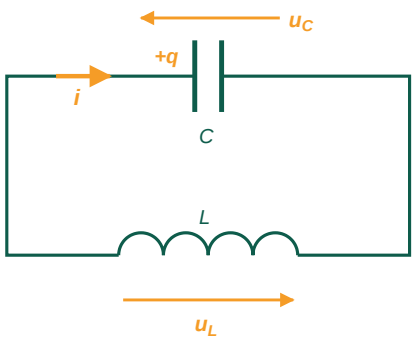
Tension aux bornes de la bobine, de résistance négligeable, en convention récepteur : $u_L = L\dfrac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = L\dfrac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}t^2}$.

Loi des mailles : $u_C + u_L = 0$, soit $\dfrac{q}{C} + L\dfrac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}t^2} = 0$.

$$\frac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}t^2} + \frac{1}{LC}q = 0$$

PIÈGE
Écrire $i = -\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$ sans changer l'orientation du schéma. Le signe dépend du sens choisi pour i : il doit être cohérent avec les flèches de tension, sinon l'équation obtenue n'a plus de solution oscillante.

COMPRENDRE
Pendant la décharge, q diminue : i est négatif, le courant réel circule dans le sens opposé à la flèche. L'équation a la même forme que celle de la partie A.



2 · Circuit de décharge (interrupteur en position 2, $R = 0$) et conventions choisies

3 Partie B. Vérifier que $q = Q_M \cos\left(\frac{2\pi t}{T_0} + \Phi_0\right)$ est solution de l'équation différentielle si $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$.

On dérive deux fois :

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = -Q_M \frac{2\pi}{T_0} \sin\left(\frac{2\pi t}{T_0} + \Phi_0\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2q}{\mathrm{d}t^2} = -Q_M \frac{4\pi^2}{T_0^2} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_0} + \Phi_0\right) = -\frac{4\pi^2}{T_0^2} q$$

On reporte dans l'équation de la question 2 :

$$-\frac{4\pi^2}{T_0^2} q + \frac{1}{LC} q = \left(\frac{1}{LC} - \frac{4\pi^2}{T_0^2}\right) q = 0$$

L'égalité doit être vraie à chaque instant, alors que q varie : il faut $\frac{4\pi^2}{T_0^2} = \frac{1}{LC}$, soit $T_0^2 = 4\pi^2\, LC$.

L'expression proposée est solution à condition que $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$.

MÉTHODE
Pour vérifier une solution : dériver, reporter dans l'équation, mettre la fonction en facteur. La parenthèse restante doit être nulle ; elle donne la condition sur T_0.

4 Partie B. Calculer la capacité du condensateur du capteur d'humidité.

Données utiles $T = 31{,}4\ \mu s$; $L = 200$ mH

La période mesurée est la période propre : $T = 2\pi\sqrt{LC}$, donc $T^2 = 4\pi^2\, LC$ et $C = \frac{T^2}{4\pi^2\, L}$.

Avec $T = 31{,}4 \times 10^{-6}$ s et $L = 0{,}200$ H :

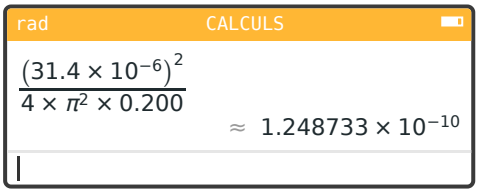
$$C = \frac{(31{,}4 \times 10^{-6})^2}{4\pi^2 \times 0{,}200} = 1{,}25 \times 10^{-10}\ \text{F}$$

$C = 1{,}25 \times 10^{-10}\ \text{F} = 125\ \text{pF}$

PIÈGE
Oublier de convertir les microsecondes en secondes et les millihenrys en henrys, ou oublier d'élever T au carré : le résultat change alors de plusieurs ordres de grandeur.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme T et L. Rappel : $1\ \text{pF} = 10^{-12}$ F.

À LA CALCULATRICE



5 Partie B. a) Avec $C = a\,h + b$, déterminer les constantes a et b à l'aide de la notice. b) Déterminer le pourcentage d'humidité relative de l'atmosphère dans les conditions de la question 4.

Données utiles sensibilité : $0{,}4$ pF par % d'HR ; $C = 122$ pF à 43 % d'HR ; $C = 125$ pF (Q4)

a) La sensibilité est la variation de C lorsque h augmente de 1 % d'HR : c'est le coefficient directeur a de la fonction affine. Donc $a = 0{,}4$ pF par % d'HR.

Pour $h = 43$ % d'HR, $C = 122$ pF : $b = C - a\,h = 122 - 0{,}4 \times 43 = 104{,}8$ pF.

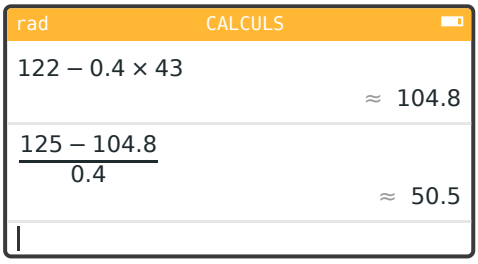
$a = 0{,}4$ pF par % d'HR et $b = 104{,}8$ pF ≈ 105 pF

b) De $C = a\,h + b$ on tire $h = \dfrac{C - b}{a}$:

$$h = \frac{125 - 104{,}8}{0{,}4} = 50{,}5$$

$h \approx 50$ % d'HR

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Arrondir b à 1×10^2 pF avant de calculer h : on obtiendrait plus de 60 %. On garde $104{,}8$ pF dans le calcul et on n'arrondit que le résultat final.

COMPRENDRE

La sensibilité n'a qu'un chiffre significatif et h vient d'une différence de capacités voisines : seul l'ordre de grandeur « environ 50 % » a un sens. Avec C non arrondie, on trouve d'ailleurs $50{,}2$.

Spécialité : Synthèse d'un arôme: la vanilline

Bac S 2003 Liban (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 (Partie A) Quel est le rôle du montage à reflux ?

Le chauffage porte le mélange à ébullition : la température est un facteur cinétique, la transformation est donc plus rapide.

Le réfrigérant vertical condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le montage à reflux accélère la réaction en chauffant, sans perte de matière.

PIÈGE
Répondre seulement « chauffer ». Le mot reflux désigne le retour des vapeurs condensées dans le ballon : les deux idées (accélérer, ne rien perdre) sont attendues.

2 (Partie A) a) Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler l'anhydride éthanoïque ? b) Pourquoi l'utilise-t-on à la place de l'acide éthanoïque ?

Données utiles anhydride éthanoïque : corrosif, inflammable, provoque des brûlures, réagit avec l'eau

a) Espèce corrosive : blouse, gants et lunettes, travail sous hotte. Espèce inflammable : aucune flamme à proximité. Elle réagit avec l'eau : la verrerie doit être bien sèche.

b) Avec l'acide éthanoïque, l'estérification est lente et limitée : elle conduit à un équilibre. Avec l'anhydride, il ne se forme pas d'eau, l'ester ne peut pas être hydrolysé.

Avec l'anhydride éthanoïque, la transformation est totale (et plus rapide) : le rendement est meilleur.

MÉTHODE
Chaque précaution se justifie par une propriété lue dans le tableau de données : corrosif → protections et hotte ; inflammable → pas de flamme ; réagit avec l'eau → verrerie sèche.

3 (Partie A) L'acide orthophosphorique est un catalyseur de la synthèse. Quel est son rôle ?

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et qui est régénérée en fin de transformation.

Le catalyseur augmente la vitesse de la réaction, sans modifier l'état final du système.

COMPRENDRE
Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction : quelques gouttes suffisent.

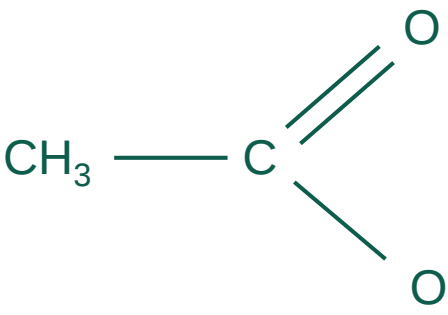
4 (Partie A) Donner la formule semi-développée et le nom de l'espèce A formée au cours de la synthèse.

L'isoeugénol cède l'atome H de son groupe $-OH$ et reçoit un groupe CH_3-CO- de l'anhydride. Le reste de l'anhydride, $CH_3-CO-O-$, fixe cet atome H.

Vérification par conservation des éléments :
$C_{10}H_{12}O_2 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_2H_4O_2 + C_{12}H_{14}O_3$.

A est l'acide éthanoïque (acide acétique), CH_3-COOH.

MÉTHODE
Pour identifier un produit inconnu, compter les atomes de chaque élément de part et d'autre de l'équation : ce qui manque à droite donne sa formule brute.



4 · Formule semi-développée de l'espèce A : acide éthanoïque

5 (Partie A) Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans l'eau glacée ?

Données utiles acétate d'isoeugénol : $T_{\text{fusion}} = 80\ ^\circ\text{C}$, insoluble dans l'eau glacée ; l'anhydride éthanoïque réagit avec l'eau

L'acétate d'isoeugénol est insoluble dans l'eau glacée et solide à cette température : il précipite sous forme de cristaux.

L'eau détruit aussi l'excès d'anhydride éthanoïque, transformé en acide éthanoïque, qui reste en solution.

L'eau glacée fait cristalliser l'ester, que l'on sépare ensuite par filtration sur büchner.

COMPRENDRE
Le lavage des cristaux se fait aussi à l'eau glacée pour la même raison : entraîner les impuretés solubles sans dissoudre le produit.

6 (Partie A) a) Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs. b) On a obtenu 11,3 g de cristaux d'acétate d'isoeugénol : calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles isoeugénol : $m_1 = 10{,}0$ g, $M_1 = 164\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; anhydride : $V = 20{,}0$ mL, $d = 1{,}08$, $M_2 = 102\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; ester : $m = 11{,}3$ g, $M = 205\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

a) Isoeugénol : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{10{,}0}{164} = 6{,}10\times10^{-2}$ mol.

Anhydride éthanoïque (liquide) : sa masse est $m_2 = d\,\rho_{\text{eau}}\,V$, donc

$$n_2 = \frac{d\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M_2} = \frac{1{,}08\times1{,}00\times20{,}0}{102} = 0{,}212\ \text{mol}$$

b) Les réactifs réagissent mole à mole et $n_1 < n_2$: l'isoeugénol est le réactif limitant, $n_{\max} = n_1 = 6{,}10\times10^{-2}$ mol d'ester au plus.

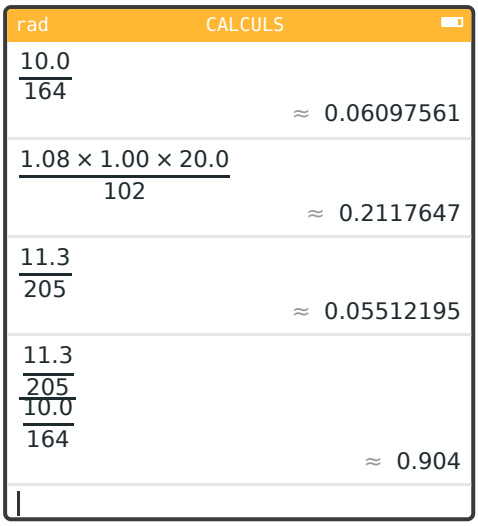
Quantité obtenue : $n_{\text{exp}} = \dfrac{m}{M} = \dfrac{11{,}3}{205} = 5{,}51\times10^{-2}$ mol.

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\max}} = \frac{11{,}3\div205}{10{,}0\div164} = 0{,}904,\ \text{soit un rendement de } 90{,}4\ \%.$$

PIÈGE
Diviser 20,0 mL par la masse molaire : pour un liquide, il faut d'abord la masse, $m = d\,\rho_{\text{eau}}\,V$. Et ne pas comparer des masses pour le rendement, mais des quantités de matière.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les données. Le rendement se calcule avec les valeurs non arrondies : $5{,}51 \div 6{,}10$ donnerait $90{,}3\ \%$.

À LA CALCULATRICE



1 (Partie B) Donner le nom et la formule semi-développée de l'espèce chimique B.

L'eau coupe la liaison ester de l'acétate de vanilline : le groupe $-O-CO-CH_3$ redevient $-OH$ (vanilline) et le groupe CH_3-CO- fixe le groupe $-OH$ de l'eau.

B est l'acide éthanoïque, CH_3-COOH : la même espèce que A.

2 (Partie B) Quel est le nom donné à cette réaction ?

Un ester réagit avec l'eau pour donner un acide carboxylique et un composé à groupe hydroxyle.

C'est l'hydrolyse d'un ester.

COMPRENDRE
Réaction inverse de l'estérification, l'hydrolyse est lente et limitée : elle conduit à un équilibre.

3 (Partie B) Comment peut-on déplacer l'état d'équilibre dans le sens favorable à la synthèse de la vanilline ?

Deux moyens :

- introduire un réactif en excès, ici l'eau, la moins coûteuse ;
- éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation, par exemple par distillation s'il est plus volatil que les autres espèces.

Un excès d'eau ou l'élimination d'un produit déplace l'équilibre dans le sens direct.

PIÈGE
Citer le chauffage ou un catalyseur : ils permettent d'atteindre l'équilibre plus vite, mais ne changent pas le taux d'avancement final.

COMPRENDRE
Dans les deux cas, le quotient de réaction Q_r devient inférieur à la constante d'équilibre K : le système évolue alors dans le sens direct.