2004 Réunion **Exercice 3 : La catalyse homogène (4 points)**

L'eau oxygénée est un antiseptique c'est à dire une substance qui, par oxydation, prévient l'infection des tissus vivants en détruisant les micro-organismes. Elle contient des molécules d'eau oxygénée, H_2O_2, qui sont capables d'oxyder les ions tartrate de formule chimique, $C_4H_4O_6^{2-}$. L'équation chimique modélisant la réaction chimique qui a lieu entre ces deux entités chimiques est :

$$5\ H_2O_{2(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} = 10\ H_2O_{(l)} + 4\ CO_{2\,(g)}$$

Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.
Afin de réaliser la transformation chimique correspondante, on mélange une solution d'eau oxygénée de concentration c_1, de volume V_1 avec une solution de sel de Seignette contenant les ions tartrate de concentration c_2 et de volume V_2, à la température de 20°C. Le mélange réactionnel est ensuite légèrement acidifié. On supposera que la transformation chimique a lieu à volume constant.
La durée de cette transformation chimique est de l'ordre de plusieurs semaines.

I. Étude cinétique de la transformation chimique

I.1. Tableau descriptif de l'évolution du système chimique

I.1. a. Un élève a obtenu le tableau descriptif d'évolution du système chimique suivant avec $n_1 < 5\ n_2$:

Equation chimique		$5\ H_2O_{2(aq)}$ + $C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ + $2\ H_3O^+_{(aq)}$ = $10\ H_2O_{(l)}$ + $4\ CO_{2\,(g)}$				
	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)				
Etat initial	0	n_1	n_2	excès	excès	0
Etat intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	excès	excès	4x
Etat final	$x_{max} = n_1$	0	$n_2 - n_1$	excès	excès	$4\ n_1$

Des erreurs se sont glissées dans ce tableau. Quelles sont- elles ?

I.1.b. Pourquoi le milieu doit- il être légèrement acidifié ?

I.1.c. Donner l'allure de la courbe représentant la concentration en eau oxygénée en fonction du temps. Justifier votre choix.

I. 2. Étude de la vitesse volumique de réaction

I.2.a. Définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction de l'avancement x.

I.2. b. Montrer que l'expression de cette vitesse volumique, v, en fonction de la concentration en eau oxygénée $[H_2O_2]$ est : $v = -\frac{1}{5}\frac{d[H_2O_2]}{dt}$.

I.2. c. Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Justifier graphiquement sans calcul. Pourquoi subit-elle une telle évolution ?

II Catalyse homogène

La réaction chimique précédente est extrêmement lente. Pour pouvoir réaliser l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée de façon plus rapide, on peut la catalyser par les ions cobalt II, Co^{2+} qui donnent une couleur rosé aux solutions.
Ce catalyseur permet aux réactifs (molécule d'eau oxygénée et ion tartrate) de parvenir aux produits par un chemin énergétiquement moins exigeant. Ce chemin peut être modélisé par deux réactions chimiques rapides dont les équations sont :

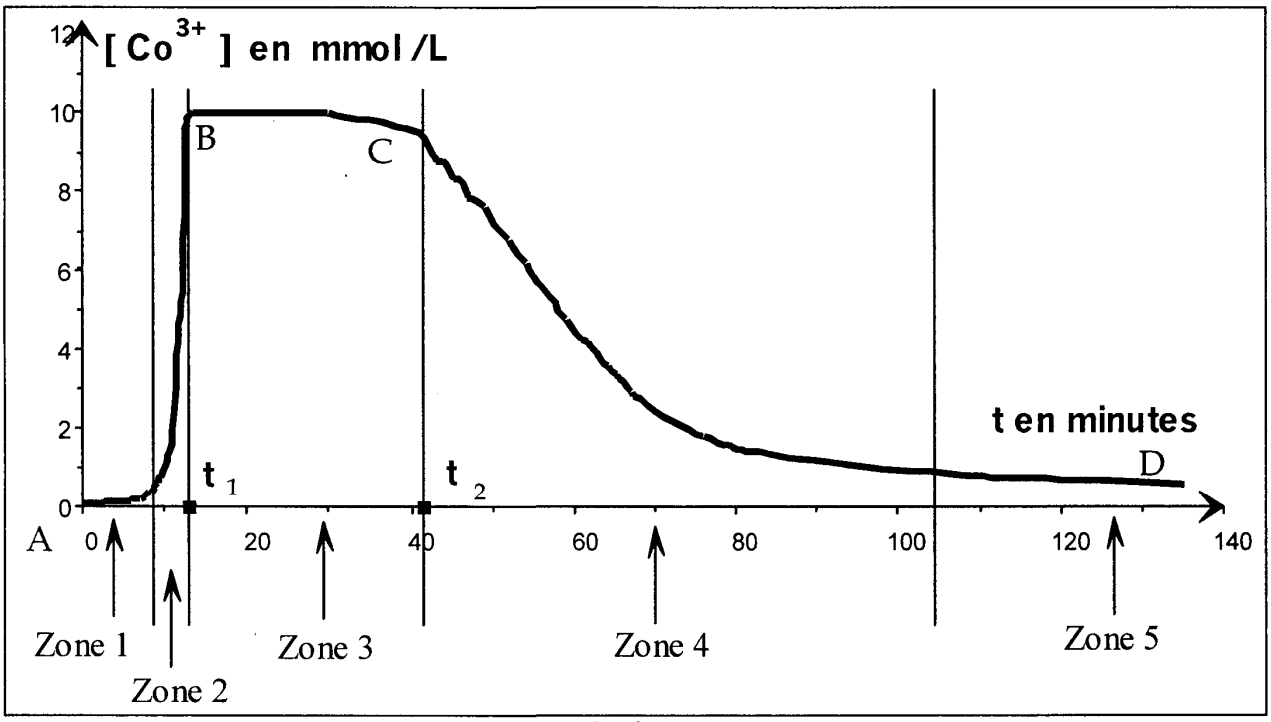
$5\ H_2O_{2(aq)} + 10\ H_3O^+_{(aq)} + 10\ Co^{2+}_{(aq)} = 20\ H_2O_{(l)} + 10\ Co^{3+}_{(aq)}$ **(R_1)**

$C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 10\ Co^{3+}_{(aq)} + 10\ H_2O_{(l)} = 4\ CO_{2\,(g)} + 8\ H_3O^+_{(aq)} + 10\ Co^{2+}_{(aq)}$ **(R_2)**

En fait les ions cobalt II et cobalt III agissent sous forme d'un complexe tartrique non représenté ici.

Le mélange réactionnel étudié comporte 60 mL d'une solution de sel de Seignette (contenant les ions tartrate) à 0,2 mol.L^{-1}, 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à 11 mol.L^{-1} et 5,0 mL d'une solution de chlorure de cobalt II à 0,15 mol.L^{-1}.

L'évolution temporelle de la concentration en ions cobalt III, $Co^{3+}_{(aq)}$ présents dans le mélange réactionnel précédent est représentée sur la courbe suivante :



Courbe 1 :

Donnée :

- Les ions cobalt III, Co^{3+} donnent une couleur verte aux solutions.

II.1. Étude de la courbe 1

II.1.a. Quelle est la méthode physique la plus adaptée pour le suivi temporel de la concentration en ions cobalt III $Co^{3+}_{(aq)}$ présents dans le mélange réactionnel ? Justifier.

II.1.b. Dans les zones 2 et 4, le mélange réactionnel a une couleur verdâtre. Quelle est la couleur du mélange réactionnel dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier.

II.1.c. Parmi les réactions chimiques proposées (R_1 et R_2) quelle est celle qui a lieu dans la zone 2 ? Dans la zone 3 ? Dans la zone 4 ? Justifier vos choix.

II.2. Vitesse de réaction

Exposer succinctement la méthode permettant de déterminer la vitesse volumique de réaction, v, à un instant t_3 ($t_3 > t_2$) à partir de la courbe 1, sachant que $v = -\frac{1}{10}.\frac{d[Co^{3+}]}{dt}$ (la valeur de v n'est pas demandée)

II.3. Rôle du catalyseur

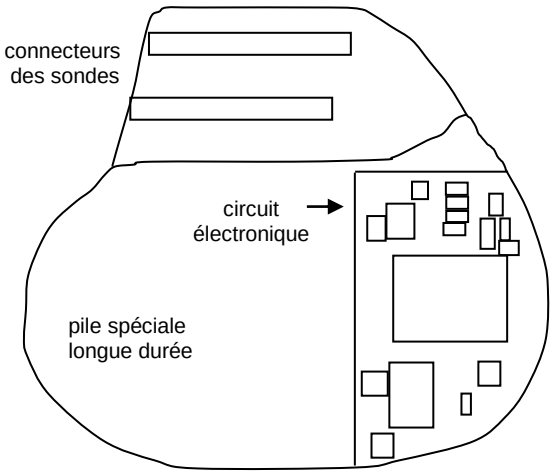
II.3.a. Une des propriétés du catalyseur est qu'il ne doit pas figurer dans l'équation chimique de la réaction d'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée. Comment la courbe 1 met-elle en évidence cette propriété ?

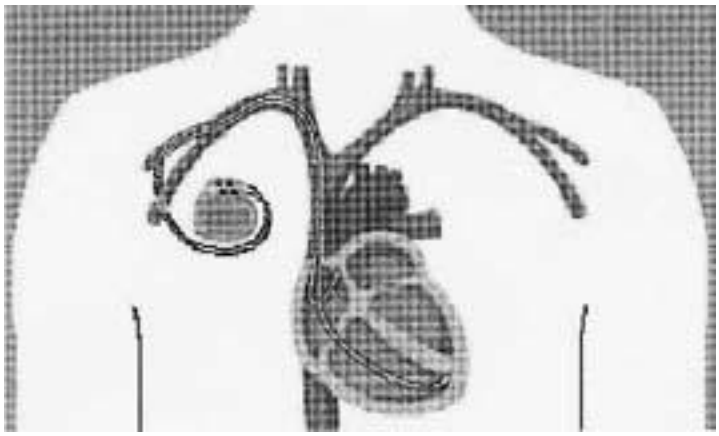
II.3.b. La quantité de matière finale de dioxyde de carbone obtenu est-elle plus grande, plus petite, inchangée avec la présence du catalyseur ? Justifier.

II.3.c. Pourquoi peut-on parler de catalyse homogène ?

2004 Île de la Réunion Exercice1: Quelques usages des condensateurs (9 points)

I. Génération d'impulsions: le stimulateur cardiaque





Notre cœur se contracte plus de 100 000 fois par jour. Il bat 24 h sur 24 pendant toute notre vie, entre 60 et 80 fois par minute, grâce à un stimulateur naturel: le nœud sinusal.
Lorsque celui-ci ne remplit plus correctement son rôle, la chirurgie permet aujourd'hui d'implanter dans la cage thoracique un stimulateur cardiaque artificiel (appelé aussi pacemaker) qui va forcer le muscle cardiaque à battre régulièrement en lui envoyant de petites impulsions électriques par l'intermédiaire de sondes.

Le boîtier de celui- ci est de petite taille : 5 cm de large et 6 mm d'épaisseur. Sa masse est d'environ 30 g.

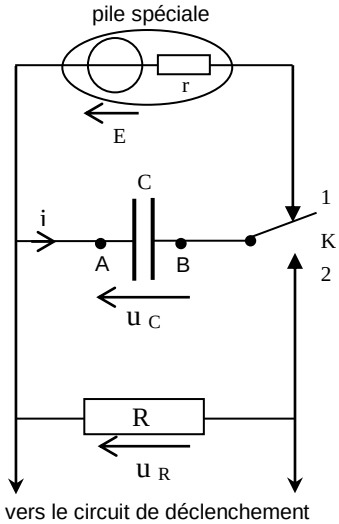


SCHÉMA 1

Ce pacemaker est en fait un générateur d'impulsions ; il peut être modélisé par le circuit électrique en dérivation, ci-contre, qui comprend un condensateur de capacité C = 470 nF , un conducteur ohmique de résistance R, une pile spéciale et un transistor qui joue le rôle d'interrupteur, K.
La pile qui apparaît dans ce dispositif peut être modélisée par l'association en série d'une résistance r (ici très faible voire négligeable) et d'un générateur de tension idéal de force électromotrice E.
Quand l'interrupteur est en position (1) le condensateur se charge de façon quasi-instantanée. Puis, quand l'interrupteur bascule en position (2) , le condensateur se décharge lentement à travers le conducteur ohmique de résistance R, élevée, jusqu'à une valeur limite $u_{limite} = \frac{E}{e}$ avec *ln e* = 1 où *ln* représente le logarithme népérien.
A cet instant, le circuit de déclenchement envoie une impulsion électrique vers les sondes qui la transmettent au cœur : on obtient alors un battement !

Cette dernière opération terminée, l'interrupteur bascule à nouveau en position (1) et le condensateur se charge, etc…

La tension u_C aux bornes du condensateur a alors au cours du temps l'allure indiquée sur la **courbe 1** , *représentée sur l'annexe 1 à remettre avec la copie.*

I.1. Charge du condensateur

I.1.a. Quand l'interrupteur est en position (1), il se charge de façon quasi instantanée. Pourquoi ce phénomène est-il très rapide ?

I.1.b. Pour obtenir l'enregistrement de l'évolution temporelle de la tension u_C, on utilise un ordinateur muni d'une interface d'acquisition de données et d'un logiciel de saisie.

Reproduire le schéma 1 et indiquer où doivent être branchées la masse M de l'interface et la voie Y_A d'acquisition pour étudier les variations de la tension u_C aux bornes du condensateur.

I.1.c. Sur la courbe 1, colorier la (ou les) portion(s) qui correspondent à la tension u_C lors de la charge du condensateur. Justifier votre choix.

I.1.d. On considère que le condensateur est complètement chargé. Quelle est la valeur de l'intensité du courant qui circule alors dans le circuit ?

La force électromotrice E est la valeur de la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas de courant.
A partir de l'enregistrement $u_C = f(t)$, donner la valeur de E.

I.2. Décharge du condensateur

I.2.a. En respectant les conventions d'orientations du schéma du circuit :

- préciser le signe de l'intensité i du courant lors de la décharge ;
- écrire la relation entre l'intensité i du courant et la tension u_R ;
- écrire la relation entre la charge q de l'armature A du condensateur et la tension u_C ;
- écrire la relation entre l'intensité i et la charge q;
- écrire la relation entre les tensions u_R et u_C lors de la décharge.

I.2.b. En déduire que lors de la décharge , l'équation différentielle vérifiée par la tension u_C est de la forme :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = 0$$

I.2.c. Donner l'expression littérale de la constante de temps τ. Montrer que cette grandeur a la même unité qu'une durée.

I.2.d. Déterminer graphiquement la valeur de τ par la méthode de son choix qui apparaîtra sur la figure de l'annexe à rendre avec la copie.

I.2.e. En déduire la valeur de R.

I.3. Lien entre la décharge du condensateur et les battements du cœur

I.3.a. A l'instant t_1, le circuit de déclenchement génère une impulsion électrique ; le condensateur n'est pas complètement déchargé.
Quelle est l'expression littérale de la tension u_C aux bornes du condensateur, à cet instant ?

Graphiquement la valeur de cette tension est 2,1 V. Est-ce en accord avec la valeur de E obtenue à la question I.1.d ?

I.3.b. Sachant qu'une solution générale de l'équation différentielle précédemment établie est de la forme: $u_C(t) = E.\ e^{-\frac{t}{\tau}}$, montrez que $t_1 = \tau$.

I.3.c. En déduire la durée Δt qui doit séparer deux impulsions électriques consécutives.

I.3.d. Quel est alors le nombre de battements du cœur par minute ?

II. Stockage d'énergie: le flash électronique

L'énergie libérée en un temps très bref par l'éclair d'un flash est au préalable stockée dans un condensateur de grande capacité, chargé par quatre piles en série équivalentes à un générateur de f.e.m. U = 6 V. Elles contiennent une énergie totale E = 18 kJ, lorsqu'elles sont neuves.
On admettra que pour un fonctionnement optimal, la moitié de cette énergie est transférable au condensateur. Au-delà, les piles doivent être changées.

Le mode d'emploi du flash Minolta® 5400HS indique, pour une alimentation par quatre piles alcalines de type AA :	
Autonomie (en nombre d'éclairs)	*Temps de recharge après un éclair en secondes*
***100** à 3500*	*0,2 à **11***
L'autonomie indique le nombre d'éclairs possibles avant de changer de piles. *La durée de l'éclair peut être limitée par un circuit électronique, ce qui explique les fourchettes de données.* *Les indications en gras correspondent à des éclairs d'intensité lumineuse et de durée maximales, résultant de la décharge complète du condensateur.*	

II.1. En utilisant les données du mode d'emploi, calculer la valeur de l'énergie libérée par un éclair d'intensité lumineuse et de durée maximales.

II.2. En déduire la capacité C du condensateur qui a été chargé sous la tension constante U = 6 V.

II.3. En utilisant les données du mode d'emploi, donner un ordre de grandeur de la constante de temps du circuit de charge.

II.4. En déduire l'ordre de grandeur de la résistance à travers laquelle s'est chargé le condensateur.

III. Oscillations électriques: le détecteur de fraude

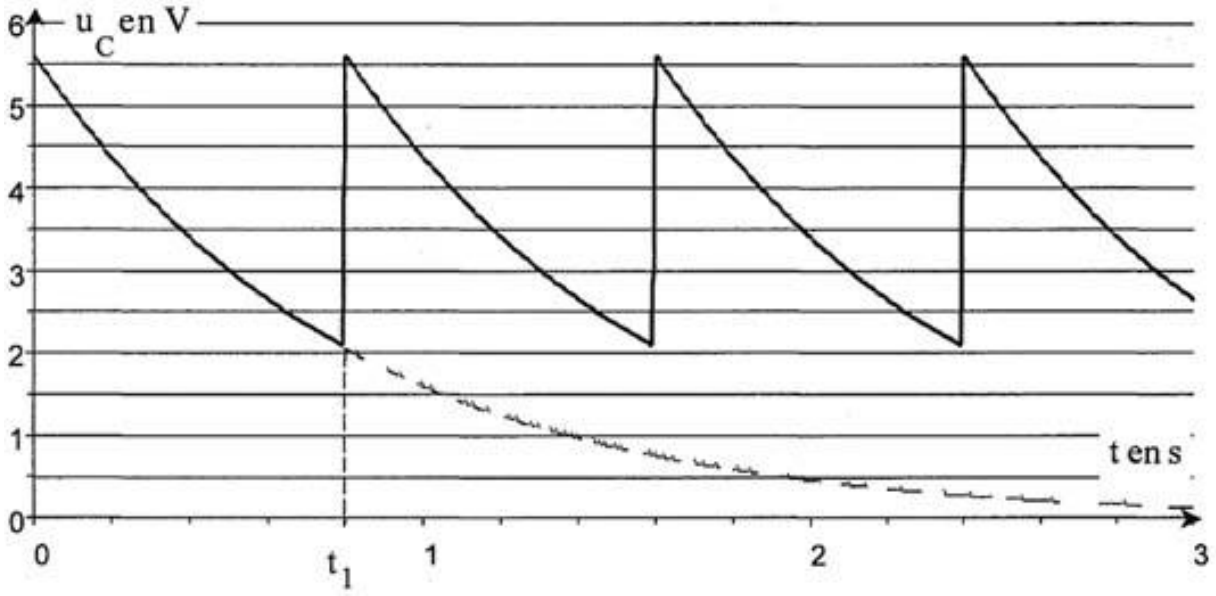


La photo ci-contre montre un circuit électrique collé sous l'étiquette du boîtier d'un logiciel.
C'est un oscillateur électrique du type LC, dont la période propre vaut $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$.
Si le boîtier est tombé «par mégarde» dans un sac du client au lieu de passer par la caisse du magasin, ce circuit va se retrouver entre les portiques de sécurité à la sortie. Ces portiques contiennent des bobines émettant en permanence une onde radio de faible intensité mais de haute fréquence N = 10 MHz, exactement égale à la fréquence propre du petit oscillateur.
Dans ces conditions, le circuit capte l'énergie émise, se met à osciller, et émet à son tour une onde qui vient perturber l'onde des portiques. La détection de cette perturbation déclenche une alarme.

***Question**:* l'inductance de la bobine vaut L = 0,5 µH. En déduire la capacité C du condensateur.

ANNEXE 1

À remettre avec la copie



Courbe 1

Pour l'exercice 1.1.

2004 Réunion **Exercice 2 : QROC : A propos de l'électrolyse (3 points)**

Cet exercice est un QROC (questions à réponses ouvertes et courtes). A chaque affirmation, vous répondrez par VRAI ou FAUX. Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre- exemples...).

I. Dans l'industrie monétaire, on cuivre une rondelle d'acier appelée flan pour obtenir certaines pièces de monnaie comme les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'euros.

Après avoir subi plusieurs dégraissages chimiques et électrolytiques, suivis de différents rinçages, le cuivrage du «flan» s'effectue par électrolyse d'une solution de nitrate de cuivre (II) ($Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ NO_3^-{}_{(aq)}$).

I.1. L'électrolyse est :

1.1.a. une transformation chimique forcée ;

1.1.b. une transformation chimique spontanée.

I. 2. La demi-équation électronique modélisant la réaction qui a lieu au niveau de la rondelle métallique est :

l.2.a. $Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$;

I.2.b. $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- = Cu_{(s)}$;

I.2.c. $NO_3^-{}_{(aq)} + 4\ H_3O^+_{(aq)} + 3e^- = NO_{(g)} + 6\ H_2O_{(l)}$.

I. 3. Cette rondelle est reliée :

l.3.a. à la borne + du générateur de tension continue ;

l.3.b. à la borne – du générateur de tension continue.

I. 4 Ce « flan » constitue donc :

l.4.a. l'anode de l'électrolyseur ;

l.4.b. la cathode de l'électrolyseur.

I. 5. Pour maintenir constante la concentration en ions cuivre II (Cu^{2+}) dans l'électrolyte,

l.5.a. on place une électrode de cuivre à l'anode ;

l.5.b. on place une électrode de cuivre à la cathode ;

l.5.c. on rajoute de l'eau pure dans l'électrolyseur.

II. En fait, le cuivrage s'effectue, à 60°C, sur un tonneau dans lequel peut se trouver 80 kg de rondelles d'acier, soit environ 18000 rondelles.

Pour une pièce de 5 centimes d'euros, la surface totale (les deux faces incluses !) à cuivrer est d'environ 9,2 cm^2 et on souhaite que l'épaisseur du dépôt soit d'au moins 25 μ m $\pm$ 5 μ m.

Données : • Masse volumique du cuivre : $\rho = 8960$ kg $.m^{-3}$.
• Masses molaires atomiques : $\left\{ \begin{array}{l} M(Cu) = 63,5\ g.mol^{-1} \\ M(O) = 16,0\ g.mol^{-1} \\ M(N) = 14,0\ g.mol^{-1} \end{array} \right.$
• Charge d'une mole d'électrons : 1F = 96500 C

II.1. La masse de cuivre à déposer, sur une rondelle d'acier, est de :

II.1.a. 20,6 g ;

II.1.b. $2,06 \times 10^{-4}$ kg ;

II.1.c. 206 mg.

II.2. Pour le lot de 80 kg, il faut donc une quantité de cuivre d'environ :

II.2.a. $3,71 \times 10^{2}$ kg;

II.2.b. 3,71 kg ;

II.2.c. 16,5 g.

II.3. La quantité d'électricité qui doit circuler pour réaliser ce dépôt est de :

II.3.a. $1,13 \times 10^{7}$ C ;

II.3.b. $1,13 \times 10^{9}$ C ;

II.3.c. $5,02 \times 10^{4}$ C .

II.4. L'intensité du courant est constante et égale à 1200 A. La durée de l'opération est donc d'environ :

II.4.a. 15700 min ;

II.4.b. 157 min;

II.4.c. 41,8 s.

BAC 2004 RÉUNION EXERCICE 3 : DÉTERMINATION DU DEGRÉ ALCOOLIQUE D'UN VIN
SPÉCIALITÉ 4 POINTS

Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'alcool mesuré à une température de 20°C.

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation. Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau - éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir pratiquement tout l'éthanol contenu dans celui-ci.
La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 mL avec de l'eau distillée, pour simplifier les calculs.

Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium.

L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr [$FeSO_4,(NH_4)2SO_4$]. Ce dosage est appelé dosage indirect (ou en retour).

Les données nécessaires sont en fin d'énoncé.

I. Extraction de l'éthanol

Pour ce dosage, on prélève 10,0 mL de vin auxquels on ajoute environ 50 mL d'eau.
On distille ce mélange et on recueille un volume de 42 mL de distillât (noté S_1).
On considère qu'il contient alors tout l'éthanol du vin.

1.1. Compléter sur la figure 1 de l'annexe (*à remettre avec la copie*) le nom des éléments du montage désignés par les flèches et préciser le sens de circulation de l'eau.

II. Préparation de la solution à titrer

On complète S_1 à 100,0 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2.
S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 mL de vin prélevé, dilué 10 fois.

III. Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium

Dans un erlenmeyer, on mélange V_0 = 10,0 mL de solution S_2, V_1 = 20,0 mL d'une solution de dichromate de potassium ($2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 1{,}00.10^{-1}$ mol.L^{-1} et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré.
On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3.
L'équation de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol est :

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H_3O^+ + 3\ CH_3{-}CH_2OH = 4\ Cr^{3+} + 27\ H_2O + 3\ CH_3{-}COOH$$

III.1. Justifier la couleur de la solution S_3.

III.2. Pourquoi doit-on boucher l'erlenmeyer ?

III.3. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, montrer que la relation entre la quantité n_0 d'éthanol oxydé et la quantité $n(Cr_2O_7^{2-})_{restant}$ d'ions dichromate restant après cette oxydation est : $n(Cr_2O_7^{2-})_{restant} = C_1.V_1 - \frac{2}{3}\ n_0$.

IV Dosage de l'excès du dichromate de potassium.

On dose alors les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = 5{,}00.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence (repérée à l'aide d'un indicateur de fin de réaction) est $V_2 = 7{,}6$ mL.

L'équation de la réaction entre les ions fer II et les ions dichromate est :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ + 6\ Fe^{2+} = 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O + 6\ Fe^{3+}$$

IV. 1. En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, montrer que :

$$n_o = \frac{3}{2}\ C_1.V_1 - \frac{1}{4}\ C_2.V_2.$$

IV.2. Faire l'application numérique.

V. Exploitation :

V.1. Déterminer la quantité de matière d'éthanol $n_{éthanol}$ contenue dans 100 mL de vin.

V.2. Déterminer le degré alcoolique du vin étudié.

V.3. L'étiquette de la bouteille indique que le vin a un degré alcoolique d = 12°. Cette indication est le résultat d'un contrôle (alcoométrie directe) réalisé à l'aide d'un densimètre (aussi appelé alcoomètre) directement gradué en degré alcoolique.

La densité (donc le degré alcoolique) varie avec la température et les densimètres utilisés sont étalonnés pour 20°C. Pour comparer le résultat du dosage précédent réalisé à 21 °C et l'indication portée sur l'étiquette, il faut apporter une correction au degré lu sur l'étiquette (voir tableau ci-dessous).

V.3.1 Quelle correction doit-on apporter à la valeur d = 12° inscrite sur l'étiquette ?

V.3.2 Le résultat du dosage est-il alors en accord avec la valeur corrigée de ce degré ?

Données :

Masse volumique de l'éthanol : 0,78 g.mL^{-1}
Masse molaire de l'éthanol : M = 46 g.mol^{-1}

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

- *Acide éthanoïque / Éthanol*
  CH_3COOH (incolore) / CH_3CH_2OH (incolore)
- *Ion dichromate / Ion chrome*
  $Cr_2O_7^{2-}$ (orange) / Cr^{3+} (vert)
- *Ion fer III / Ion fer II*
  Fe^{3+} (rouille) / Fe^{2+} (verdâtre)

Les valeurs du tableau correspondent à la correction à apporter au degré lu.

t °C	*Degré alcoolique lu à t °C sur l'alcoomètre*								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
15	+ 0.72	+ 0.77	+ 0.82	+ 0.87	+ 0.94	+ 1.01	+ 1.09	+ 1.17	+ 1.26
16	+ 0.58	+ 0.62	+ 0.66	+ 0.71	+ 0.76	+ 0.82	+ 0.83	+ 0.94	+ 1.01
17	+ 0.46	+ 0.48	+ 0.51	+ 0.55	+ 0.58	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.71	+ 0.76
18	+ 0.31	+ 0.33	+ 0.34	+ 0.36	+ 0.39	+ 0.42	+ 0.45	+ 0.47	+ 0.50
19	+ 0.16	+ 0.16	+ 0.17	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.23	+ 0.24	+ 0.26
21	– 0.16	– 0.17	– 0.17	– 0.18	– 0.19	– 0.20	– 0.21	– 0.24	– 0.26
22	– 0.34	– 0.35	– 0.37	– 0.40	– 0.42	– 0.44	– 0.46	– 0.48	– 0.51
23	– 0.51	– 0.54	– 0.56	– 0.60	– 0.63	– 0.67	– 0.71	– 0.74	– 0.78

Document : Chambre de l'Agriculture de la Gironde.

Exemple : on lit sur l'alcoomètre : 16,0 % à 18°C
A 20°C : 16,0 + 0,5 = 16,5 %.

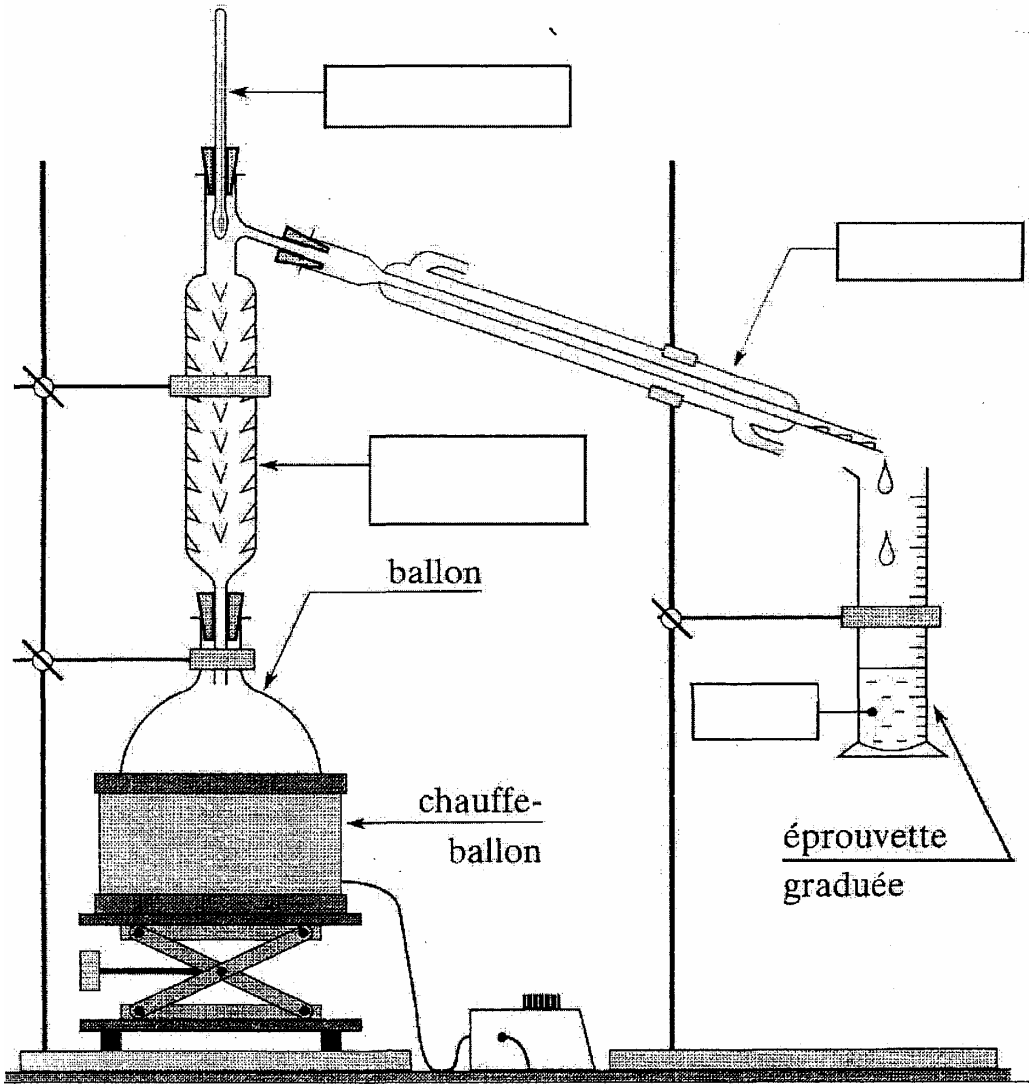


figure 1