Corrigé complet — Bac S 2004 La Réunion (ancien programme)

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

Ex 1	**La catalyse homogène** Tableau d'avancement · Vitesse volumique de réaction · Facteurs cinétiques · Catalyse homogène · Suivi spectrophotométrique	4 pts	52 min	13 questions	p. 2
Ex 2	**Quelques usages des condensateurs** Charge et décharge d'un condensateur · Circuit RC · Constante de temps · Équation différentielle du premier ordre · Énergie stockée dans un condensateur · Oscillateur LC	9 pts	1 h 57	8 questions	p. 7
Ex 3	**QROC Electrolyse** Transformation forcée · Électrolyse · Anode et cathode · Demi-équations électroniques · Masse volumique · Quantité d'électricité et constante de Faraday	3 pts	39 min	9 questions	p. 12
Ex 4	**Spécialité : Détermination du degré alcoolique d'un vin** Distillation fractionnée · Oxydoréduction · Tableau d'avancement · Titrage indirect (en retour) · Équivalence · Masse volumique et pourcentage volumique	4 pts	52 min	5 questions	p. 15

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

La catalyse homogène

Bac S 2004 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

I.1.a Relever les erreurs du tableau d'évolution dressé par l'élève, sachant que $n_1 < 5\,n_2$.

L'élève a oublié le nombre stœchiométrique 5 de H_2O_2 :

- état intermédiaire : $n(H_2O_2) = n_1 - 5x$ et non $n_1 - x$;
- avancement maximal : $n_1 < 5\,n_2$ donne $\frac{n_1}{5} < n_2$, donc H_2O_2 est le réactif limitant : $n_1 - 5x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \frac{n_1}{5}$ et non n_1 ;
- état final : $n(C_4H_4O_6{}^{2-}) = n_2 - \frac{n_1}{5}$ et $n(CO_2) = \frac{4\,n_1}{5}$.

Trois lignes sont à corriger : $n_1 - 5x$; $x_{max} = \frac{n_1}{5}$; état final $n_2 - \frac{n_1}{5}$ et $\frac{4\,n_1}{5}$.

MÉTHODE
Pour trouver le réactif limitant, comparer les quotients quantité initiale sur nombre stœchiométrique : ici $\frac{n_1}{5}$ et $\frac{n_2}{1}$. Le plus petit donne x_{max}.

Avancement	(mol)	5 H_2O_2	+ $C_4H_4O_6{}^{2-}$	+ 2 H_3O^+	= 10 H_2O	+ 4 CO_2
État initial	0	n_1	n_2	excès	excès	0
État intermédiaire	x	$n_1 - 5x$	$n_2 - x$	excès	excès	4x
État final	$x_{max} = n_1/5$	0	$n_2 - n_1/5$	excès	excès	$4n_1/5$

I.1.a · Tableau d'évolution corrigé (corrections en orange)

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

Les ions H_3O^+ figurent parmi les réactifs de l'équation : sans eux, la transformation ne peut pas se faire.

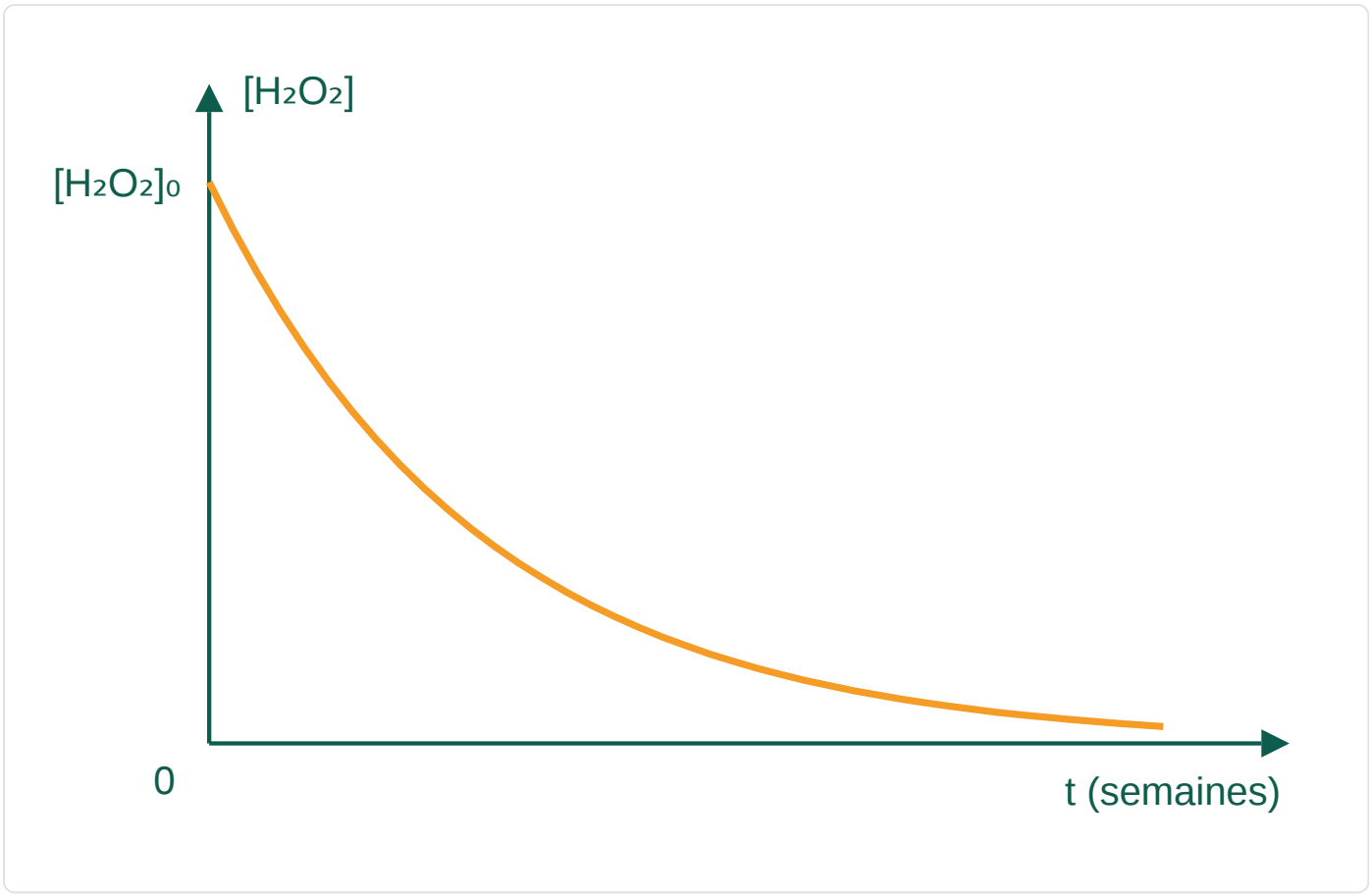
Acidifier apporte les ions H_3O^+ que la réaction consomme.

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

H_2O_2 est un réactif : sa concentration diminue. C'est le réactif limitant d'une réaction totale : elle tend vers zéro.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : la baisse est rapide au début, puis de plus en plus lente.

Courbe décroissante partant de $[H_2O_2]_0$, de moins en moins pentue, qui tend vers 0 au bout de plusieurs semaines.



I.1.c · Allure de la concentration en eau oxygénée au cours du temps

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

V étant le volume (constant) du mélange réactionnel :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

COMPRENDRE
Le programme actuel de spécialité utilise plutôt la vitesse volumique de disparition d'un réactif, ici $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$. Elle vaut $5v$: la question suivante fait le lien.

I.2.b Montrer que $v = -\frac{1}{5}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$.

D'après le tableau corrigé : $n(\mathrm{H_2O_2}) = n_1 - 5x$, donc $[\mathrm{H_2O_2}] = \frac{n_1 - 5x}{V}$.

n_1 et V sont constants ; on dérive par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{5}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -5\,v$$

$$v = -\frac{1}{5}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$$, expression attendue.

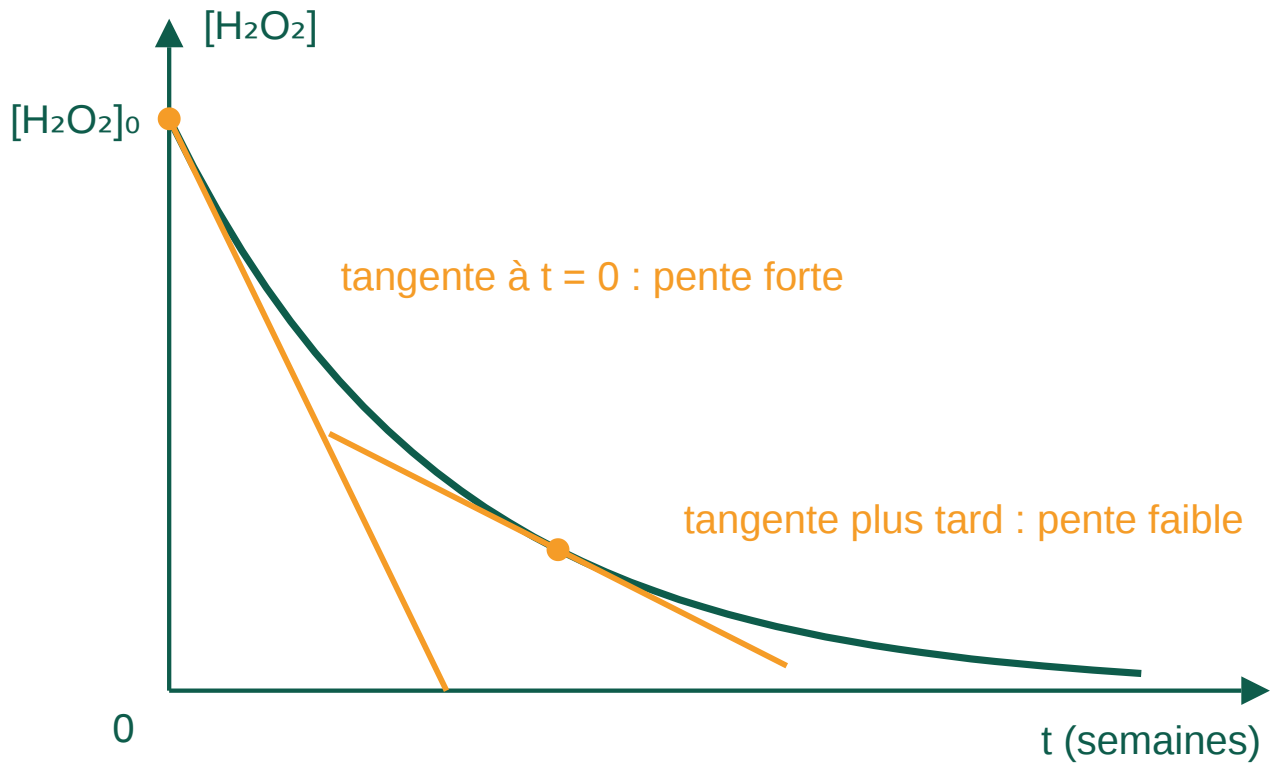
PIÈGE
Oublier le signe « − » : la concentration d'un réactif décroît, sa dérivée est négative, alors que v est positive.

I.2.c Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Justifier graphiquement sans calcul, puis expliquer cette évolution.

$\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[H_2O_2] = f(t)$. Les tangentes, très inclinées au début, se rapprochent de l'horizontale : leur pente, négative, tend vers zéro, donc v aussi.

Explication : les réactifs sont consommés, leur concentration baisse, les chocs efficaces entre eux deviennent moins fréquents.

La vitesse volumique diminue au cours du temps et tend vers zéro, car la concentration des réactifs diminue.



I.2.c · Tangentes à la courbe à deux dates : la pente s'adoucit

II.1.a Quelle méthode physique est la plus adaptée au suivi temporel de la concentration en ions Co^{3+} ? Justifier.

Les ions Co^{3+} sont colorés (verts) : ils absorbent une partie de la lumière visible. À une longueur d'onde où ils absorbent fortement, l'absorbance est proportionnelle à leur concentration (loi de Beer-Lambert, $A = k\,[Co^{3+}]$).

La spectrophotométrie : mesurer l'absorbance au cours du temps donne $[Co^{3+}]$.

PIÈGE
Les ions Co^{2+}, roses, sont colorés eux aussi : il faut régler l'appareil sur une longueur d'onde où ils n'absorbent presque pas.

II.1.b Le mélange est verdâtre dans les zones 2 et 4. Quelle est sa couleur dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier.

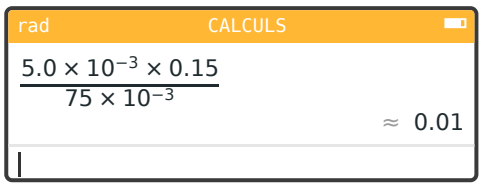
Données utiles Co^{2+} : rose ; Co^{3+} : vert ; solution de Co^{2+} : 5,0 mL à 0,15 mol·L^{-1} ; volume total : $60 + 10 + 5{,}0 = 75$ mL

- Zone 1 : $[Co^{3+}] \approx 0$, le cobalt est sous forme Co^{2+} : mélange **rose**.
- Zone 3 : $[Co^{3+}]$ est maximale, proche de 10 mmol·L^{-1}. Or le cobalt apporté correspond à $\dfrac{5{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}15}{75 \times 10^{-3}} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} : tout le cobalt est sous forme Co^{3+}, mélange **vert**.
- Zone 5 : $[Co^{3+}]$ est redevenue très faible, le cobalt est de nouveau sous forme Co^{2+} : mélange **rose**.

Zone 1 : rose ; zone 3 : vert ; zone 5 : rose.

COMPRENDRE
Le verdâtre des zones 2 et 4 est un mélange des deux teintes : les ions Co^{2+} et Co^{3+} coexistent en quantités comparables.

À LA CALCULATRICE



II.1.c Laquelle des réactions (R1) et (R2) a lieu dans la zone 2 ? dans la zone 3 ? dans la zone 4 ? Justifier.

- Zone 2 : $[Co^{3+}]$ augmente très vite. Les ions Co^{3+} sont formés : c'est **(R1)**.
- Zone 3 : $[Co^{3+}]$ a atteint son maximum, il ne reste plus d'ions Co^{2+} et (R1) s'arrête. La légère baisse en fin de palier montre que **(R2)** commence, lentement.
- Zone 4 : $[Co^{3+}]$ diminue nettement. Les ions Co^{3+} sont consommés : c'est **(R2)**.

Zone 2 : (R1) ; zone 3 : (R2) débute ; zone 4 : (R2).

MÉTHODE
Lire le sens de variation : une espèce dont la concentration augmente est produite, donc à droite de l'équation en cours ; si elle diminue, elle est à gauche.

II.2 Exposer la méthode permettant de déterminer la vitesse volumique v à un instant $t_3 > t_2$ à partir de la courbe 1, sachant que $v = -\dfrac{1}{10}\dfrac{\mathrm{d}[Co^{3+}]}{\mathrm{d}t}$.

1. Tracer la tangente à la courbe 1 au point d'abscisse t_3. 2. Calculer son coefficient directeur à l'aide de deux points éloignés de cette droite : il est égal à $\dfrac{\mathrm{d}[Co^{3+}]}{\mathrm{d}t}$ à la date t_3, et il est négatif. 3. Le multiplier par $-\dfrac{1}{10}$.

$v(t_3) = -\dfrac{1}{10} \times$ (coefficient directeur de la tangente en t_3), en mmol·L^{-1}·min^{-1}.

PIÈGE
Calculer $\dfrac{[Co^{3+}]}{t_3}$ avec les coordonnées du point : c'est la pente de la tangente qu'il faut, pas celle de la droite passant par l'origine.

II.3.a Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction. Comment la courbe 1 met-elle cette propriété en évidence ?

À $t = 0$, $[Co^{3+}] = 0$: le cobalt est introduit sous forme Co^{2+}. En fin d'évolution (zone 5), $[Co^{3+}]$ retourne vers zéro : les ions Co^{3+} formés par (R1) ont été retransformés en Co^{2+} par (R2).

Les ions Co^{2+} consommés sont entièrement régénérés : il y en a autant à la fin qu'au début, ils n'apparaissent donc pas dans le bilan.

COMPRENDRE
En additionnant (R1) et (R2), les ions cobalt se simplifient, ainsi que 8 H_3O^+ et 10 H_2O : on retrouve exactement l'équation de départ.

II.3.b La quantité finale de dioxyde de carbone est-elle plus grande, plus petite ou inchangée en présence du catalyseur ? Justifier.

La réaction est totale : $n_f(CO_2) = 4\,x_{max}$, et x_{max} ne dépend que des quantités initiales des réactifs. Le catalyseur raccourcit la durée de la transformation sans modifier son état final.

La quantité finale de CO_2 est inchangée.

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

Les ions cobalt et les réactifs (H_2O_2, ions tartrate, H_3O^+) sont tous dissous dans la même solution aqueuse.

Le catalyseur et les réactifs forment une seule phase : la catalyse est homogène.

Quelques usages des condensateurs

Bac S 2004 La Réunion (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 57**

I.1 a. Expliquer pourquoi la charge est quasi instantanée. b. Placer sur le schéma 1 la masse M et la voie Y_A pour enregistrer u_C. c. Repérer sur la courbe 1 les portions de charge, en justifiant. d. Donner l'intensité du courant quand le condensateur est chargé, puis lire E.

Données utiles $C = 470$ nF ; r très faible ; courbe 1 de l'annexe

a. En position (1), le condensateur se charge à travers la seule résistance r de la pile. La constante de temps de la charge est $\tau' = r\,C$. Comme r est très faible et que $C = 4{,}70 \times 10^{-7}$ F est petite, τ' est quasi nulle : la charge, terminée au bout d'environ $5\,\tau'$, paraît instantanée.

b. La flèche de u_C pointe vers A : $u_C = V_A - V_B$. On relie donc la voie Y_A au point A et la masse M au point B (voir le schéma).

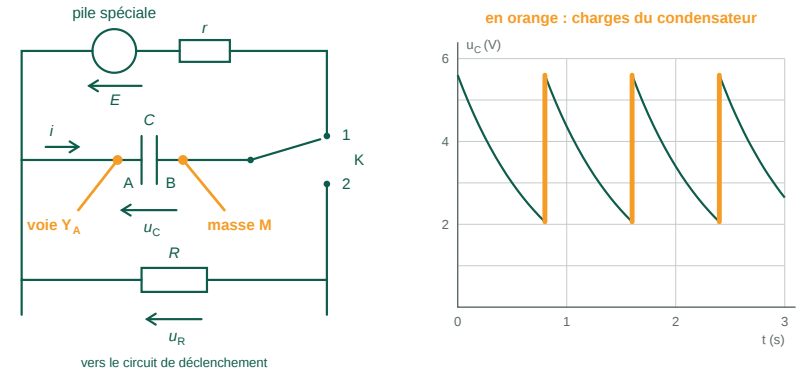
c. Pendant la charge, u_C augmente très vite. Ce sont les segments verticaux de la courbe, aux dates $0{,}8$ s, $1{,}6$ s et $2{,}4$ s, où u_C remonte de $2{,}1$ V à sa valeur maximale. Les portions décroissantes sont les décharges.

d. Condensateur chargé, u_C ne varie plus : aucun courant ne circule, $i = 0$. La pile ne débite pas, la tension à ses bornes vaut E, et $u_C = E$. On lit la valeur maximale de u_C sur la courbe 1.

$i = 0$ A et $E \approx 5{,}6$ V

PIÈGE
Inverser Y_A et M : l'interface afficherait $V_B - V_A = -u_C$. La voie se branche du côté de la pointe de la flèche tension, la masse du côté de l'origine.

COMPRENDRE
Les sommets de la courbe sont juste au-dessus de la ligne $5{,}5$ V : une lecture de $5{,}6$ V ou $5{,}7$ V est acceptable. La lecture graphique limite la précision à deux chiffres significatifs.



I.1 · Schéma 1 avec les branchements de l'interface (I.1.b) et courbe 1 coloriée (I.1.c)

I.2 a. Avec les orientations du schéma, donner le signe de i à la décharge et les relations entre i et u_R, q et u_C, i et q, u_R et u_C. b. Établir l'équation différentielle vérifiée par u_C. c. Exprimer τ et montrer qu'elle s'exprime comme une durée. d. Déterminer τ graphiquement. e. En déduire R.

Données utiles $C = 470\ \text{nF}$; $E = 5{,}6\ \text{V}$ (I.1)

a. Pendant la décharge, la charge q de l'armature A diminue.

- Signe de i : la flèche de i arrive sur A, or le courant réel sort de A, donc $i < 0$.
- Dans le conducteur ohmique, les flèches de i et de u_R ont le même sens : $u_R = -R\,i$.
- $q = C\,u_C$.
- $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$.
- En position (2), le condensateur et le conducteur ohmique sont branchés entre les mêmes points : $u_R = u_C$.

b. C étant constante, $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = C\,\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$. Alors $u_C = u_R = -R\,i = -R\,C\,\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$, soit, en divisant par $R\,C$:

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{R\,C}\,u_C = 0$$

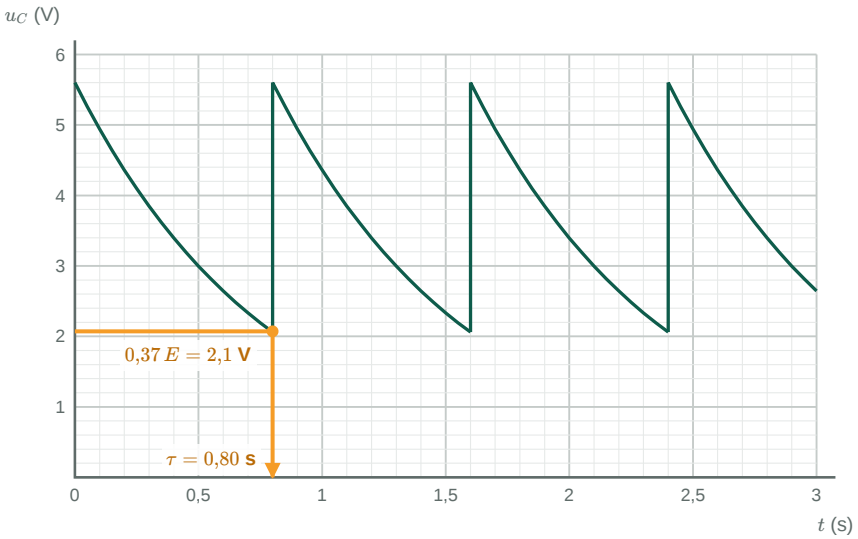
C'est la forme demandée, avec $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{1}{R\,C}$.

c. $\tau = R\,C$. D'après la loi d'Ohm, $R = \dfrac{u}{i}$ s'exprime en $\text{V}\cdot\text{A}^{-1}$. D'après $i = C\,\dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$, C s'exprime en $\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}$. Le produit $R\,C$ est en $\text{V}\cdot\text{A}^{-1} \times \text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1} = \text{s}$: τ a bien l'unité d'une durée.

d. À la date $t = \tau$ d'une décharge, $u_C = E\,\text{e}^{-1} = 0{,}37\,E = 0{,}37 \times 5{,}6 = 2{,}1\ \text{V}$. L'horizontale d'ordonnée $2{,}1$ V coupe la première décharge à l'abscisse $0{,}80$ s : $\tau = 0{,}80\ \text{s}$.

e. $R = \dfrac{\tau}{C} = \dfrac{0{,}80}{470 \times 10^{-9}} = 1{,}7 \times 10^{6}\ \Omega$

$$\tau = R\,C = 0{,}80\ \text{s} \text{ et } R = 1{,}7 \times 10^{6}\ \Omega = 1{,}7\ \text{M}\Omega$$



I.2 · Annexe 1 complétée : lecture de τ à $0{,}37\,E$

PIÈGE

Écrire $u_R = R\,i$ par habitude. Cette forme suppose des flèches de i et de u_R de sens opposés, ce qui n'est pas le cas ici ; l'équation obtenue aurait alors un signe moins.

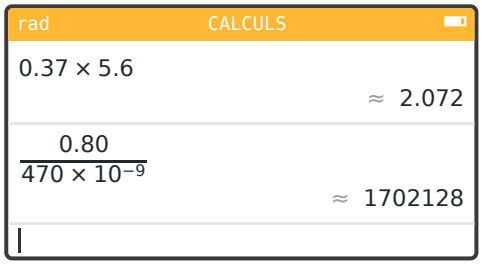
COMPRENDRE

τ est lue à deux chiffres : R est donnée avec deux chiffres significatifs, bien que C en ait trois. On pense à convertir les nanofarads en farads.

MÉTHODE

Autre tracé possible pour τ : la tangente à la courbe au début d'une décharge coupe l'axe des abscisses une durée τ plus tard. Il est moins précis qu'une lecture à $0{,}37\,E$.

À LA CALCULATRICE



I.3 a. Exprimer u_C à l'instant t_1 de l'impulsion ; la valeur lue, 2,1 V, est-elle en accord avec E ? b. Montrer que $t_1 = \tau$. c. En déduire la durée Δt entre deux impulsions. d. Calculer le nombre de battements par minute.

Données utiles $u_C(t) = E\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$; $u_{\text{limite}} = \dfrac{E}{\mathrm{e}}$; $E = 5{,}6$ V (I.1) ; $\tau = 0{,}80$ s (I.2)

a. L'impulsion est déclenchée quand u_C atteint la valeur limite : $u_C(t_1) = u_{\text{limite}} = \dfrac{E}{\mathrm{e}}$.

Avec $E = 5{,}6$ V : $\dfrac{E}{\mathrm{e}} = \dfrac{5{,}6}{2{,}72} = 2{,}1$ V. La valeur lue est en accord avec celle de E.

b. À l'instant t_1 : $E\,\mathrm{e}^{-t_1/\tau} = \dfrac{E}{\mathrm{e}} = E\,\mathrm{e}^{-1}$, donc $\mathrm{e}^{-t_1/\tau} = \mathrm{e}^{-1}$. En prenant le logarithme népérien : $-\dfrac{t_1}{\tau} = -1$, soit $t_1 = \tau$.

c. Une décharge dure $t_1 = \tau$ et la recharge est quasi instantanée. Deux impulsions consécutives sont donc séparées de $\Delta t = \tau = 0{,}80$ s , ce que confirme la période de la courbe 1.

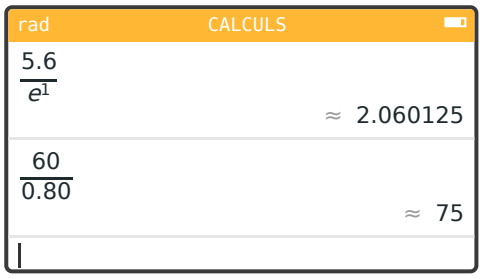
d. Un battement toutes les 0,80 s : $N = \dfrac{60}{\Delta t} = \dfrac{60}{0{,}80} = 75$ battements par minute. Cette valeur est bien comprise entre 60 et 80, comme pour un cœur sain.

$t_1 = \tau$; $\Delta t = 0{,}80$ s ; $N = 75$ battements par minute

COMPRENDRE
Le rythme cardiaque est fixé par $\tau = RC$ seul : le seuil E/e est proportionnel à E, donc une pile qui s'use un peu ne modifie pas la cadence.

MÉTHODE
Pour comparer une lecture à une valeur calculée, on arrondit le calcul à la précision de la lecture : 2,06 V et 2,1 V sont alors identiques à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



1 Partie II. Calculer l'énergie libérée par un éclair d'intensité lumineuse et de durée maximales.

Données utiles énergie des piles neuves : 18 kJ, dont la moitié est transférable ; autonomie minimale : 100 éclairs

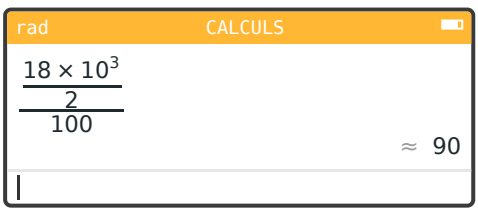
Les éclairs les plus puissants correspondent à l'autonomie la plus faible : 100 éclairs. Ils se partagent la moitié de l'énergie des piles, soit $\dfrac{18}{2} = 9{,}0$ kJ.

$E_1 = \dfrac{9{,}0 \times 10^3}{100} = 90$ J

$E_1 = 90$ J

PIÈGE
Diviser par 3500 : cette autonomie correspond aux éclairs les plus brefs, pas aux éclairs de durée maximale. Ne pas oublier non plus que seule la moitié des 18 kJ est utilisable.

À LA CALCULATRICE



2 Partie II. En déduire la capacité C du condensateur chargé sous la tension constante U.

Données utiles $U = 6$ V ; $E_1 = 90$ J (Q1, partie II)

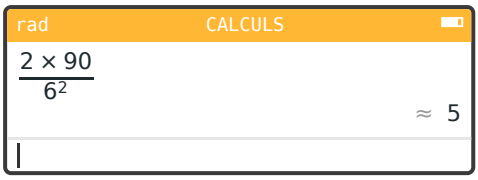
L'éclair résulte de la décharge complète du condensateur : il libère toute l'énergie stockée, $E_1 = \dfrac{1}{2}CU^2$.

$C = \dfrac{2E_1}{U^2} = \dfrac{2 \times 90}{6^2} = 5$ F

$C = 5$ F

COMPRENDRE
Un seul chiffre significatif, comme $U = 6$ V. Cette capacité est énorme devant celles des condensateurs usuels (du nanofarad au millifarad) : le stimulateur de la partie I utilise 470 nF.

À LA CALCULATRICE



3 Partie II. Donner un ordre de grandeur de la constante de temps du circuit de charge.

Données utiles temps de recharge après un éclair maximal : 11 s

Après un éclair maximal, le condensateur est vide et sa recharge complète dure 11 s. Or une charge est pratiquement terminée au bout de $5\,\tau$:

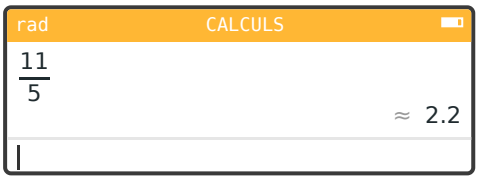
$\tau \approx \dfrac{11}{5} = 2{,}2\ \text{s}$

$\tau \approx 2\ \text{s}$: la constante de temps est de l'ordre de la seconde.

COMPRENDRE

Au bout de $5\,\tau$, la tension atteint 99 % de sa valeur finale : c'est le critère habituel de charge complète. Avec $3\,\tau$ (95 %), on trouverait encore quelques secondes : l'ordre de grandeur ne change pas.

À LA CALCULATRICE



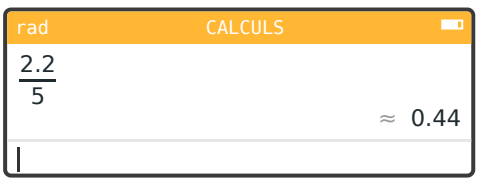
4 Partie II. En déduire l'ordre de grandeur de la résistance à travers laquelle s'est chargé le condensateur.

Données utiles $\tau \approx 2{,}2$ s (Q3, partie II) ; $C = 5$ F (Q2, partie II)

$\tau = RC$, donc $R = \dfrac{\tau}{C} = \dfrac{2{,}2}{5} = 0{,}4\ \Omega$

$R \approx 0{,}4\ \Omega$, soit un ordre de grandeur de $10^{-1}\ \Omega$

À LA CALCULATRICE



1 Partie III (question unique). L'inductance de la bobine vaut $L = 0{,}5\ \mu\text{H}$. En déduire la capacité C du condensateur de l'oscillateur.

Données utiles $T_0 = 2\pi\sqrt{L\,C}$; fréquence propre $N = 10\ \text{MHz}$; $L = 0{,}5\ \mu\text{H}$

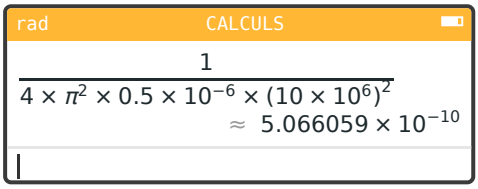
La fréquence propre est l'inverse de la période propre : $N = \dfrac{1}{T_0} = \dfrac{1}{2\pi\sqrt{L\,C}}$.

En élevant au carré : $N^2 = \dfrac{1}{4\pi^2\,L\,C}$, d'où $C = \dfrac{1}{4\pi^2\,L\,N^2}$.

$$C = \frac{1}{4\pi^2 \times 0{,}5 \times 10^{-6} \times (10 \times 10^6)^2} = 5 \times 10^{-10}\ \text{F}$$

$$\boxed{C = 5 \times 10^{-10}\ \text{F} = 0{,}5\ \text{nF}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Laisser L en microhenrys ou N en mégahertz : il faut $L = 0{,}5 \times 10^{-6}$ H et $N = 1{,}0 \times 10^7$ Hz. Oublier le carré sur N est l'autre erreur fréquente.

COMPRENDRE

La bobine et les oscillations électriques d'un circuit LC ne sont plus au programme actuel de spécialité. La formule de T_0 étant fournie, la question se réduit à isoler C et à convertir les unités.

QROC Electrolyse

Bac S 2004 La Réunion (ancien programme) · Exercice 3 **3 points** **Durée conseillée 39 min**

I.1 Vrai ou faux : l'électrolyse est (a) une transformation chimique forcée ; (b) une transformation chimique spontanée.

Lors d'une électrolyse, un générateur impose le sens du courant et fournit de l'énergie électrique au système chimique. Celui-ci évolue alors dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée : la transformation est forcée.

Sans générateur, le cuivre ne se dépose pas sur l'acier dans ces conditions : la transformation n'est pas spontanée.

I.1.a VRAI ; **I.1.b FAUX** : l'électrolyse est une transformation forcée par le générateur.

COMPRENDRE
Une pile fonctionne spontanément et fournit de l'énergie électrique ; un électrolyseur en reçoit. Dans une transformation forcée, le quotient de réaction Q_r s'éloigne de la constante d'équilibre K.

I.2 Vrai ou faux : la demi-équation modélisant la réaction au niveau de la rondelle est (a) $\mathrm{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$; (b) $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$; (c) $\mathrm{NO_3^-\,(aq) + 4\,H_3O^+\,(aq) + 3\,e^- = NO\,(g) + 6\,H_2O\,(l)}$.

Cuivrer la rondelle, c'est y déposer du cuivre métallique. Ce métal provient des ions cuivre(II) de la solution, qui captent des électrons à la surface de la rondelle :

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

L'écriture (a) correspond à du cuivre solide qui disparaît ; l'écriture (c) ne forme pas de cuivre solide.

I.2.a FAUX ; **I.2.b VRAI** ; **I.2.c FAUX** : il se forme $\mathrm{Cu\,(s)}$ sur la rondelle.

MÉTHODE
Repérer le produit voulu (ici le dépôt de $\mathrm{Cu\,(s)}$) : il doit figurer du côté des produits, dans le sens où la réaction a réellement lieu.

I.3 Vrai ou faux : la rondelle est reliée (a) à la borne + du générateur ; (b) à la borne – du générateur.

Sur la rondelle, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ consomment des électrons. Ces électrons doivent donc arriver à la rondelle par le circuit extérieur.

À l'extérieur du générateur, les électrons partent de la borne – : la rondelle est reliée à cette borne.

I.3.a FAUX ; **I.3.b VRAI** : la rondelle est reliée à la borne – du générateur.

PIÈGE
Raisonner avec le sens du courant sans l'inverser : les électrons circulent dans le sens opposé au sens conventionnel du courant, qui sort par la borne +.

I.4 Vrai ou faux : le flan constitue (a) l'anode de l'électrolyseur ; (b) la cathode de l'électrolyseur.

Sur le flan, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ gagnent des électrons : c'est une réduction.

Par définition, l'électrode où se produit la réduction est la cathode ; l'anode est le siège de l'oxydation.

I.4.a FAUX ; **I.4.b VRAI** : le flan est la cathode.

COMPRENDRE
Ces définitions valent pour une pile comme pour un électrolyseur. Ce qui change, c'est le signe : dans un électrolyseur, la cathode est reliée à la borne –, alors qu'elle est le pôle + d'une pile.

I.5 Vrai ou faux : pour maintenir constante la concentration en ions Cu^{2+} dans l'électrolyte, (a) on place une électrode de cuivre à l'anode ; (b) on place une électrode de cuivre à la cathode ; (c) on rajoute de l'eau pure.

À la cathode, les ions Cu^{2+} sont consommés. Avec une anode en cuivre, le métal s'oxyde :

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

Les deux électrodes sont traversées par la même quantité d'électrons : chaque ion Cu^{2+} réduit à la cathode est remplacé par un ion formé à l'anode. La concentration ne varie pas.

À la cathode a lieu une réduction : le cuivre métallique, réducteur du couple Cu^{2+}/Cu, ne peut pas y fournir d'ions. Ajouter de l'eau augmente le volume sans apporter d'ions : la concentration diminue encore.

I.5.a VRAI ; **I.5.b FAUX** ; **I.5.c FAUX** : une anode en cuivre régénère les ions Cu^{2+}.

COMPRENDRE
On parle d'électrolyse à anode soluble : l'anode de cuivre s'use pendant que la pièce se recouvre. Le bilan est un simple transport de cuivre d'une électrode à l'autre.

II.1 Vrai ou faux : la masse de cuivre à déposer sur une rondelle est de (a) 20,6 g ; (b) $2{,}06 \times 10^{-4}$ kg ; (c) 206 mg.

Données utiles $S = 9{,}2\ \text{cm}^2$; $e = 25\ \mu\text{m}$; $\rho = 8960\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Le dépôt est une couche mince d'aire S et d'épaisseur e, de volume $V = S \times e$. Sa masse est $m = \rho \times V = \rho \times S \times e$.

Conversions : $S = 9{,}2 \times 10^{-4}\ \text{m}^2$ et $e = 25 \times 10^{-6}\ \text{m}$.

$$m = 8960 \times 9{,}2 \times 10^{-4} \times 25 \times 10^{-6} = 2{,}06 \times 10^{-4}\ \text{kg}$$

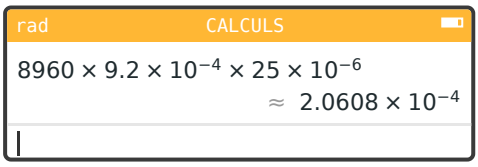
Or $2{,}06 \times 10^{-4}\ \text{kg} = 0{,}206\ \text{g} = 206\ \text{mg}$.

II.1.a FAUX ; **II.1.b VRAI** ; **II.1.c VRAI** : $m = 2{,}06 \times 10^{-4}\ \text{kg} = 206\ \text{mg}$.

PIÈGE
Les conversions : $1\ \text{cm}^2 = 10^{-4}\ \text{m}^2$ (et non 10^{-2}) et $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$. Deux propositions peuvent être vraies en même temps : (b) et (c) désignent la même masse.

COMPRENDRE
Les données S et e n'ont que deux chiffres significatifs : en toute rigueur $m \approx 2{,}1 \times 10^{-4}$ kg. On garde ici trois chiffres pour comparer aux valeurs proposées.

À LA CALCULATRICE



II.2 Vrai ou faux : pour le lot de 80 kg, il faut une quantité de cuivre d'environ (a) $3{,}71 \times 10^2$ kg ; (b) 3,71 kg ; (c) 16,5 g.

Données utiles $N = 18\,000$ rondelles ; $m = 2{,}0608 \times 10^{-4}$ kg (II.1, valeur non arrondie)

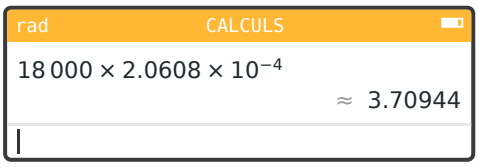
Le lot contient $N = 18\,000$ rondelles, chacune recevant la masse m de cuivre :

$$m' = N \times m = 18\,000 \times 2{,}0608 \times 10^{-4} = 3{,}71\ \text{kg}$$

II.2.a FAUX ; **II.2.b VRAI** ; **II.2.c FAUX** : $m' = 3{,}71$ kg.

PIÈGE
Les 80 kg sont la masse des rondelles d'acier, pas celle du cuivre : cette donnée ne sert pas au calcul. Le mot « quantité » désigne ici une masse, en kg.

À LA CALCULATRICE



II.3 Vrai ou faux : la quantité d'électricité qui doit circuler pour réaliser ce dépôt est de (a) $1{,}13 \times 10^{7}$ C ; (b) $1{,}13 \times 10^{9}$ C ; (c) $5{,}02 \times 10^{4}$ C.

Données utiles $m' = 3{,}71$ kg (II.2) ; $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $F = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

Quantité de cuivre déposé : $n(\mathrm{Cu}) = \dfrac{m'}{M(\mathrm{Cu})}$, avec $m' = 3{,}71 \times 10^{3}$ g.

D'après $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^{-} = Cu\,(s)}$, il faut deux moles d'électrons par mole de cuivre : $n(\mathrm{e^{-}}) = 2\,n(\mathrm{Cu})$.

La charge d'une mole d'électrons valant F : $Q = n(\mathrm{e^{-}}) \times F = \dfrac{2\,m'\,F}{M(\mathrm{Cu})}$

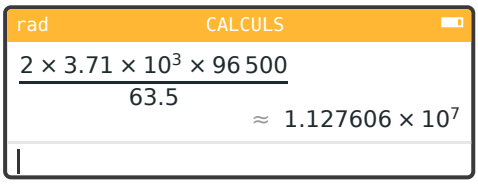
$$Q = \frac{2 \times 3{,}71 \times 10^{3} \times 96\,500}{63{,}5} = 1{,}13 \times 10^{7}\ \mathrm{C}$$

II.3.a VRAI ; **II.3.b FAUX** ; **II.3.c FAUX** : $Q = 1{,}13 \times 10^{7}$ C.

PIÈGE
Laisser m' en kg avec M en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ donne un résultat mille fois trop petit ; oublier le facteur 2 le divise par deux.

MÉTHODE
Toujours passer par les électrons : masse → quantité de matière du métal → quantité d'électrons (demi-équation) → charge $Q = n(\mathrm{e^{-}}) \times F$.

À LA CALCULATRICE



II.4 Vrai ou faux : l'intensité étant constante et égale à 1200 A, la durée de l'opération est d'environ (a) 15 700 min ; (b) 157 min ; (c) 41,8 s.

Données utiles $I = 1200$ A ; $Q = 1{,}13 \times 10^{7}$ C (II.3)

Pour un courant d'intensité constante : $Q = I \times \Delta t$, donc $\Delta t = \dfrac{Q}{I}$.

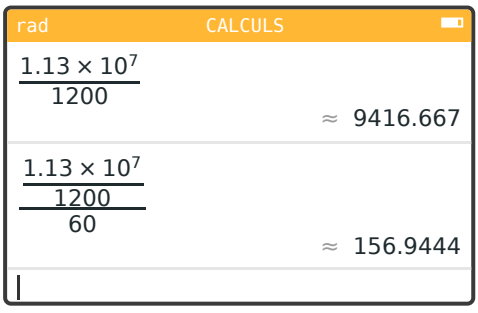
$$\Delta t = \frac{1{,}13 \times 10^{7}}{1200} = 9{,}42 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$$

En minutes : $\Delta t = \dfrac{9{,}42 \times 10^{3}}{60} = 157\ \mathrm{min}$, soit environ 2 h 37 min.

II.4.a FAUX ; **II.4.b VRAI** ; **II.4.c FAUX** : $\Delta t \approx 157$ min.

PIÈGE
La relation $Q = I \times \Delta t$ donne une durée en secondes. Il reste à diviser par 60 avant de comparer aux propositions en minutes.

À LA CALCULATRICE



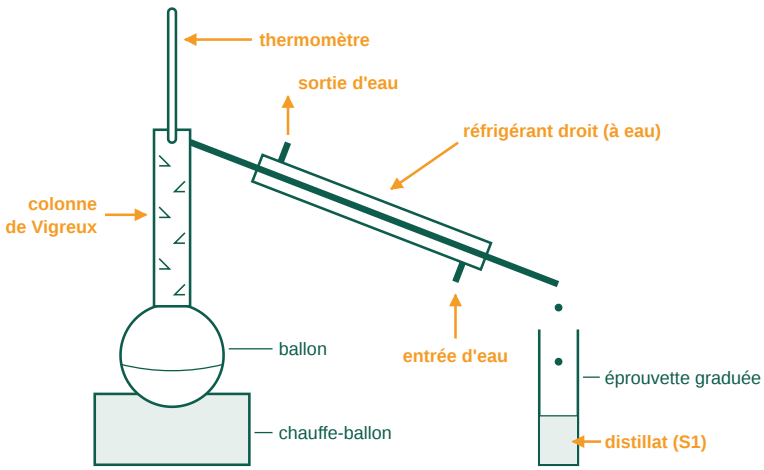
Spécialité : Détermination du degré alcoolique d'un vin

Bac S 2004 La Réunion (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Compléter sur la figure 1 de l'annexe le nom des éléments du montage désignés par les flèches et préciser le sens de circulation de l'eau.

Montage de distillation fractionnée. De haut en bas puis vers la droite : thermomètre (en tête de colonne), colonne de Vigreux, réfrigérant droit à eau, distillat recueilli dans l'éprouvette graduée.

L'eau de refroidissement entre par le bas du réfrigérant (côté éprouvette) et ressort par le haut (côté colonne).



1.1 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'élève ajoute)

PIÈGE
Faire entrer l'eau par le haut : le manchon se remplit mal et des vapeurs d'éthanol s'échappent sans être condensées.

COMPRENDRE
L'eau circule à contre-courant des vapeurs : le manchon reste plein d'eau et la partie la plus froide se trouve à la sortie du distillat, ce qui assure une condensation complète.

V.1 Questions III.1 à IV.2 : justifier la couleur de S_3, dire pourquoi on bouche l'erlenmeyer, établir les deux relations demandées et calculer n_0. Puis V.1 : déterminer la quantité d'éthanol $n_{\text{éthanol}}$ contenue dans 100 mL de vin.

Données utiles $V_0 = 10{,}0$ mL ; $V_1 = 20{,}0$ mL ; $C_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_2 = 7{,}6$ mL ; $Cr_2O_7^{2-}$ orange, Cr^{3+} vert

III.1. La réaction forme des ions Cr^{3+}, verts. Il reste des ions $Cr_2O_7^{2-}$, orange, introduits en excès. Les autres espèces sont incolores : la superposition des deux couleurs donne la teinte verdâtre de S_3.

III.2. L'éthanol est volatil et le mélange s'échauffe (acide sulfurique concentré). Sans bouchon, une partie de l'éthanol s'évaporerait avant d'être oxydée et le dosage donnerait un degré trop faible. Le bouchon évite aussi de respirer des vapeurs irritantes.

III.3. D'après l'équation : 2 $Cr_2O_7^{2-}$ réagissent avec 3 CH_3CH_2OH.

À l'avancement x : $n(Cr_2O_7^{2-}) = C_1V_1 - 2x$ et $n(\text{éthanol}) = n_0 - 3x$.

Le dichromate est en excès : l'éthanol est le réactif limitant et la transformation est totale, donc $n_0 - 3x_f = 0$, soit $x_f = \dfrac{n_0}{3}$.

$$n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1V_1 - 2x_f = C_1V_1 - \frac{2}{3}n_0$$

IV.1. D'après l'équation du titrage : 1 $Cr_2O_7^{2-}$ réagit avec 6 Fe^{2+}.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}} = \dfrac{n(Fe^{2+})_{\text{versé}}}{6}$, soit

$$C_1V_1 - \frac{2}{3}n_0 = \frac{C_2V_2}{6} \quad \text{donc} \quad \frac{2}{3}n_0 = C_1V_1 - \frac{C_2V_2}{6}$$

En multipliant par $\dfrac{3}{2}$: $\quad n_0 = \dfrac{3}{2}C_1V_1 - \dfrac{1}{4}C_2V_2$.

IV.2. Volumes en litres :

$$n_0 = \frac{3}{2} \times 1{,}00 \times 10^{-1} \times 20{,}0 \times 10^{-3} - \frac{1}{4} \times 5{,}00 \times 10^{-1} \times 7{,}6 \times 10^{-3}$$

$$n_0 = 3{,}00 \times 10^{-3} - 0{,}95 \times 10^{-3} = 2{,}05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

V.1. n_0 est la quantité d'éthanol dans $V_0 = 10{,}0$ mL de S_2. Les 100,0 mL de S_2 en contiennent $10\,n_0$: c'est tout l'éthanol des 10,0 mL de vin distillés. Dans 100 mL de vin, il y en a dix fois plus :

$$n_{\text{éthanol}} = 100\,n_0 = 100 \times 2{,}05 \times 10^{-3}$$

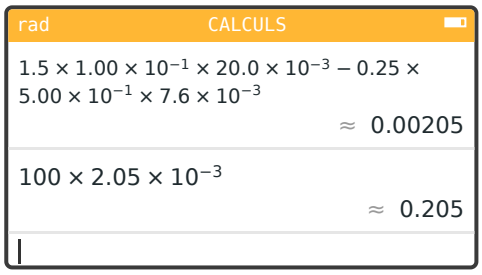
> $n_0 = 2{,}05 \times 10^{-3}$ mol et $n_{\text{éthanol}} = 2{,}05 \times 10^{-1}$ mol dans 100 mL de vin.

PIÈGE
Oublier un des deux facteurs 10 : le prélèvement de 10,0 mL sur les 100,0 mL de S_2, puis le passage de 10 mL à 100 mL de vin.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : pour une différence, on compare les décimales. V_2 n'a que deux chiffres, donc $0{,}95 \times 10^{-3}$ est connu au centième : n_0 s'écrit $2{,}05 \times 10^{-3}$ mol.

MÉTHODE
Titrage indirect : on met un excès connu de réactif, on dose ce qui reste, et la quantité cherchée s'obtient par différence. Chaque bilan utilise les nombres stœchiométriques de sa propre équation.

À LA CALCULATRICE



V.2 Déterminer le degré alcoolique du vin étudié.

Données utiles $n_{\text{éthanol}} = 2{,}05 \times 10^{-1}$ mol (V.1) ; $\rho = 0{,}78$ g · mL^{-1} ; $M = 46$ g · mol^{-1}

Le degré est le pourcentage volumique d'éthanol : c'est le volume d'éthanol pur, en mL, contenu dans 100 mL de vin.

$$V_{\text{éthanol}} = \frac{m}{\rho} = \frac{n_{\text{éthanol}} \times M}{\rho} = \frac{2{,}05 \times 10^{-1} \times 46}{0{,}78} = 12 \text{ mL}$$

$$\text{degré} = \frac{V_{\text{éthanol}}}{V_{\text{vin}}} \times 100 = \frac{12}{100} \times 100$$

> Le degré alcoolique du vin est 12° (calcul : 12,1).

PIÈGE
Calculer un pourcentage en masse (9,4 g pour 100 mL) au lieu d'un pourcentage en volume : il faut diviser la masse par la masse volumique de l'éthanol.

COMPRENDRE
ρ, M et V_2 n'ont que deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit 12°. On garde 12,1 en réserve pour la comparaison de la question V.3.2.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.05 \times 10^{-1} \times 46}{0.78} \approx 12.08974$$

V.3.1 Quelle correction doit-on apporter à la valeur $d = 12^\circ$ inscrite sur l'étiquette pour la comparer au dosage réalisé à 21 °C ?

Données utiles tableau : à 21 °C, pour un degré lu de 12, correction $-0{,}19$; exemple : 16,0 % lu à 18 °C correspond à $16{,}0 + 0{,}5 = 16{,}5$ % à 20 °C

Le tableau donne la correction qui fait passer du degré lu à t °C au degré à 20 °C. À 21 °C, pour un degré voisin de 12 : $d_{20} = d_{21} - 0{,}19$.

L'étiquette donne la valeur à 20 °C. On cherche la valeur à 21 °C, donc on applique la correction dans l'autre sens :

$d_{21} = d_{20} + 0{,}19 = 12 + 0{,}19$

Il faut ajouter $0{,}19$: la valeur corrigée à 21 °C est $12{,}19^\circ$, soit environ $12{,}2^\circ$.

PIÈGE
Appliquer $-0{,}19$ directement et annoncer $11{,}81^\circ$. L'exemple sous le tableau montre le sens : la correction transforme une lecture à t °C en valeur à 20 °C, pas l'inverse.

COMPRENDRE
Au-dessus de 20 °C, le mélange se dilate : sa densité diminue et l'alcoomètre affiche un degré plus grand que la valeur de référence.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$12 + 0.19 \approx 12.19$$

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

Données utiles dosage : $12{,}1^\circ$ (V.2) ; étiquette corrigée : $12{,}19^\circ$ (V.3.1)

Écart : $12{,}19 - 12{,}09 = 0{,}10^\circ$, soit un écart relatif $\dfrac{0{,}10}{12{,}19} \approx 0{,}8\ \%$.

La précision du dosage ne permet que deux chiffres significatifs (V_2, ρ, M) : arrondies ainsi, les deux valeurs donnent 12°.

Oui : le dosage (12°) est en accord avec la valeur corrigée de l'étiquette (écart inférieur à 1 %).

MÉTHODE
Pour juger un accord, calculer l'écart relatif et le comparer à la précision de la mesure : ici $V_2 = 7{,}6$ mL est connu à environ 1 %, l'écart observé n'est donc pas significatif.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{12.19 - 12.09}{12.19} \times 100 \approx 0.8203445$$