

SESSION 2000

Concours : INTERNE

Section : Physique – Chimie

ÉPREUVE N°1

Composition de physique avec applications

(Coefficient : 2,5 - Durée : 4 heures)

Matériel autorisé : calculatrice
papier millimétré.

Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée sur 20 points après correction.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

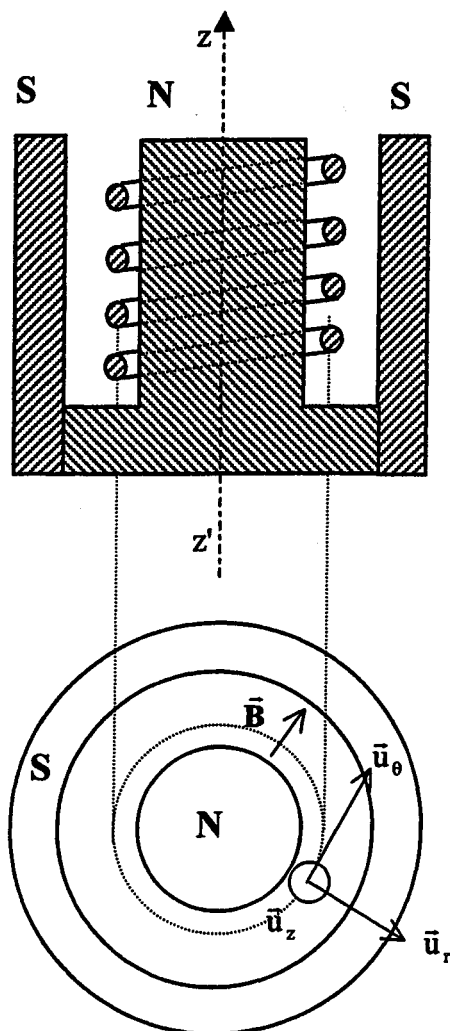
**1^{ère} PARTIE : ÉTUDE SIMPLIFIÉE DU FONCTIONNEMENT DU HAUT-PARLEUR
ÉLECTRODYNAMIQUE - 40 points**

1- Étude du mouvement d'une bobine dans un champ magnétique radial

Une bobine cylindrique d'axe $z'z$ comporte N spires supposées circulaires de rayon R , parcourues par un courant d'intensité i est placée dans un champ magnétique radial d'intensité constante B créé par un aimant (voir schéma 1 ci-dessous).

En tout point d'une spire, le champ magnétique $\vec{B}$ est dirigé radialement, du centre vers l'extérieur. En chacun de ces points, on désigne respectivement par $\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$, les vecteurs unitaires, radial, tangentiel et suivant $z'z$ (le trièdre $\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$, est direct).

Le plan de chaque spire vue de dessus est orienté dans le sens trigonométrique. On appelle $d\theta$ l'angle au centre élémentaire qui délimite une longueur élémentaire $d\ell$ de spire.



Vue en coupe

Vue de dessus

Schéma 1

- 1.1 Établir l'expression de la force élémentaire $d\vec{F}$ à laquelle est soumise une portion de spire. Montrer que la résultante de ces forces de Laplace est parallèle à $z'z$ et établir l'expression de sa norme :
 - pour 1 spire
 - pour N spires.
- 1.2 Pour un déplacement z de la bobine, établir l'expression du travail de cette résultante. On suppose l'intensité i constante. Montrer que le travail est égal au produit de i par une grandeur homogène à un flux magnétique.

2- Fonctionnement d'un haut-parleur électrodynamique en courant alternatif sinusoïdal

La partie mobile d'un haut parleur électrodynamique, de centre d'inertie G, est constituée d'une bobine d'axe $z'z$ de masse m identique à celle décrite dans la partie 1-. Elle est liée à une partie fixe appelée saladier, par l'intermédiaire d'une membrane fixée élastiquement (voir schéma 2).

On repère la position de la bobine par celle de G tel que $\overline{OG} = z\vec{u}_z$, O étant la position de G au repos. Lorsque le haut-parleur fonctionne et qu'il est alimenté par une tension sinusoïdale, on considère que la bobine est soumise :

- à une force électromagnétique excitatrice

$\vec{F}_1 = F_m \cos \omega.t . \vec{u}_z$, ω étant la pulsation imposée par le circuit qui alimente la bobine.

- à une force de rappel $\vec{F}_2$, parallèle à $z'z$, exercée par la membrane et sa fixation élastique, telle que $\vec{F}_2 = -K.z\vec{u}_z$

- à une force de frottement $\vec{F}_3 = -h.\vec{v}$ ($\vec{v}$ étant la vitesse de déplacement de G, on notera $\|\vec{v}\| = \dot{z}$).

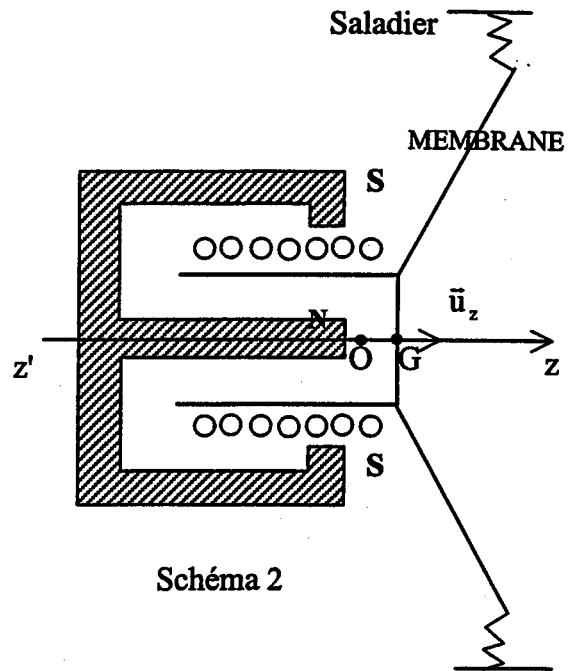


Schéma 2

2.1 Établir l'équation différentielle du mouvement de G.

2.2 En régime permanent, G est animé d'un mouvement rectiligne sinusoïdal de pulsation ω .

On note élongation de G : $z = Z_m \cos(\omega.t - \varphi)$

2.21 Établir les expressions de $\dot{z}$ et $\ddot{z}$. Mettre chacune sous la forme $A \cos(\omega.t + \theta)$ où A et θ sont des constantes.

2.22 Chacune des forces $\vec{F}_1(t)$, $\vec{F}_2(t)$, et $\vec{F}_3(t)$ peut être représentée à une date t, par un vecteur tournant à la vitesse ω dans un repère approprié.

On appelle :

- φ le retard de phase de l'élongation de G par rapports à la force excitatrice $\vec{F}_1$.
- φ' le retard de la vitesse de G par rapports à la force excitatrice $\vec{F}_1$.
- Z_m , l'amplitude de déplacement de G.
- V_m , l'amplitude de vitesse de G.

Construire le diagramme qui correspond à l'équation différentielle du mouvement de G.

2.23 En vous appuyant sur le diagramme précédent, ou par la méthode de votre choix, déterminer les expressions littérales suivantes :

- φ et φ'
- Z_m
- V_m

Ces expressions seront exprimées en fonction de m , h , K , ω et F_m si nécessaire.

2.3 On veut étudier la résonance de puissance et de vitesse.

2.31 Exprimer la puissance instantanée $p(t)$ du haut-parleur en fonction de F_m , Z_m , ω et φ .
C'est la puissance instantanée de la force électromagnétique $\vec{F}_1$.

2.32 Établir l'expression de la puissance moyenne P_m en fonction de m , F_m , h , K et ω .

2.33 Déterminer pour quelle valeur ω_0 de ω , la puissance moyenne P_m passe par une valeur maximale que l'on notera $P_{\max}$.

Établir l'expression de $P_{\max}$.

2.34 Calculer la valeur de V_m lorsque la puissance moyenne est maximale. Calculer alors les valeurs de φ et φ' .

Conclure.

On donne :

$$\sin p + \sin q = 2 \sin \frac{p+q}{2} \times \cos \frac{p-q}{2}$$

$$\sin p - \sin q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \times \sin \frac{p-q}{2}$$

$$\cos p + \cos q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \times \cos \frac{p-q}{2}$$

$$\cos p - \cos q = -2 \sin \frac{p+q}{2} \times \sin \frac{p-q}{2}$$

2^{ème} PARTIE : RADIOACTIVITÉ ET RÉACTIONS NUCLÉAIRES PROVOQUÉES

- 40 points

1- Le radon est un gaz radioactif naturel provenant notamment de la désintégration du radium. Des anomalies de concentration en gaz radon ont pu être constatées dans les eaux souterraines au voisinage de failles, avant des ruptures sismiques. Sa désintégration α permet sa détection, même à faibles concentrations.

1.1- Qu'appelle-t-on désintégration α ?

1.2- La désintégration du radium ^{226}Ra en radon ^{86}Rn se fait avec émission d'une particule α .

Écrire l'équation-bilan de la réaction, en précisant quelles sont les lois de conservation vérifiées lors de cette réaction.

1.3- On suppose le noyau de radium immobile dans le référentiel terrestre, avant sa désintégration.

1.31- En admettant que le noyau de radon est à l'état fondamental (non excité), calculer dans ce référentiel l'énergie cinétique E_{C_α} de la particule α et celle $E_{C_{\text{Rn}}}$ du noyau fils.

- 1.32- Calculer les vitesses v_α de la particule α et v_{Rn} du noyau fils, immédiatement après la désintégration.
- 1.33- Vérifier que la particule α n'est pas relativiste.
- 1.4- En réalité, la désintégration du radium en radon s'accompagne d'une émission γ de longueur d'onde $\lambda = 6,5 \times 10^{-12}$ m.
Expliquer l'origine et indiquer la nature de cette émission γ et calculer l'énergie cinétique réellement acquise par la particule α .
- 2- L'uranium 238 représente plus de 99% en masse du mélange naturel d'uranium, il est dit fertile. L'uranium 235 est le plus important des nucléides fissiles, il existe dans le mélange naturel dans la proportion de 0,7% en masse.
- 2.1- Définir ce qu'on entend par nucléide fissile et nucléide fertile.
- 2.2- Le nucléide d'uranium 235, ${}^{235}_{92}\text{U}$, peut, après capture d'un neutron dit « neutron thermique », se scinder de plusieurs façons différentes. Une des fissions assez probable conduit au molybdène ${}^{95}_{42}\text{Mo}$ et au lanthane ${}^{139}\text{La}$.
- 2.21- L'énergie cinétique la plus probable d'un neutron thermique est donnée par la relation $E = k.t$, k étant la constante de Boltzmann. Calculer en joule, puis en électron-volt, l'énergie cinétique E_{ct} d'un neutron thermique à la température de 300 K.
- 2.22- Écrire l'équation de la réaction de fission.
- 2.23- Calculer l'énergie fournie (exprimée en Mev), par la réaction nucléaire. En déduire le nombre de fissions nécessaires pour produire un joule.
- 2.24- Sachant que les neutrons fournis emportent environ 3 % de cette énergie, calculer l'énergie cinétique de chacun d'eux, en la supposant également répartie.
- 2.3- Dans les réacteurs nucléaires, la réaction en chaîne est entretenue par des neutrons thermiques, le ralentissement nécessaire des neutrons de fission est dû à des chocs élastiques contre des noyaux.
On considère un neutron de masse m , de vitesse V , heurtant un nucléide de masse au repos M .
- 2.31- Exprimer l'énergie cinétique E_{c_n} du neutron après le choc, en fonction de son énergie cinétique initiale E_{c_0} et du rapport $\frac{M}{m}$. On suppose que l'énergie cinétique est conservée au cours du choc .
- 2.32- Calculer le nombre n de chocs nécessaires pour qu'un neutron de fission d'énergie $E_{c_0} = 2$ Mev, devienne thermique lorsqu'il rencontre des noyaux :
- | | |
|----------------|-------------------|
| - d'hydrogène | $M = m$ |
| - de deutérium | $M = 2 \times m$ |
| - de carbone | $M = 12 \times m$ |
- Conclure.

2.4- Parmi les effluents émis par les centrales nucléaires, on trouve ceux provenant du dégazage de l'eau primaire, rejetés dans l'atmosphère comme l'iode 131 (période 8,1 jours), et ceux provenant des fuites d'eau du circuit primaire rejetés à l'état liquide, comme le césium 137 (période 30 ans). Une centrale nucléaire rejette annuellement en moyenne 25 µg d'iode 131 et 17 mg de césium 137.

2.41- Définir le terme période radioactive .

2.42- Ces deux radionucléides sont émetteurs β . Établir l'équation de la transformation qui a lieu lors de cette émission.

2.43- Établir la loi de décroissance radioactive.

2.44- Calculer l'activité initiale A_0 de ces deux radionucléides.

2.45- Calculer l'activité de chacun d'eux au bout d'un an, puis au bout de 30 ans.
Conclure.

Données numériques :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Constante de Boltzmann : $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

1 eV = $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 u = $1,6 \times 10^{-27} \text{ kg}$

1 u = $931,5 \text{ MeV } / c^2$

Masse d'une particule α : 4,0015 u

Masse des noyaux des atomes :

- $m_{\text{Ra}} = 225,9771 \text{ u}$

- $m_{\text{Rn}} = 221,9703 \text{ u}$

Valeurs de (m-A) en MeV/c² :

- neutron ${}_0^1\text{n}$: 8,07

- atome ${}_{42}^{95}\text{Mo}$: -87,71

- atome ${}_{57}^{139}\text{La}$: -87,18

- atome ${}_{92}^{235}\text{U}$: 40,93

La masse d'électron est considérée négligeable.

3^{ème} PARTIE : ANALYSE D'UN SUJET DE BACCALAURÉAT - 20 points

Un exercice posé au baccalauréat S en 1998 figure en annexe.

1- Traiter ce sujet en répondant à toutes les questions. Le barème n'est pas demandé.

2- Préciser quels sont les objectifs testés par cet exercice.

3- Décrire une (ou des) manipulation(s) permettant d'établir, au laboratoire, les connaissances contrôlées par cet exercice.

III. GARE DE TRIAGE.

Dans tout l'exercice, les wagons seront assimilés à des solides en translation, leurs mouvements seront étudiés dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Les résistances aux passages dans les courbes et les perturbations liées aux changements de pente seront négligées.

Dans une gare de triage, les wagons sont séparés au sommet d'une butte (voir le plan de la gare sur le document 1). Ils descendent un à un la rampe R et ils sont ensuite aiguillés vers une voie de garage où ils devront arriver au contact d'autres wagons pour former un nouveau train. Cette opération, appelée "le tir au but" par les professionnels, utilise des freins de voie F1 et F2 (voir document 1).

On appelle *base de mesure M* un dispositif comportant différents types de capteurs. La base de mesure M1 est utilisée pour la détermination du coefficient de résistance r à l'avancement et la base de mesure M2 est un autre dispositif utilisé pour la détermination de la longueur de rail restant à parcourir (voir document 1).

L'ensemble de ces dispositifs permet la régulation de la vitesse de chaque wagon.

Les frottements qui s'exercent sur un wagon sont modélisés par une force $\vec{F}$ de valeur $F = m.r$, opposée au déplacement, où m est la masse du wagon et r le coefficient de résistance à l'avancement.

1. Étude du coefficient de résistance à l'avancement r .

1.1. Une étude préalable des variations du coefficient de résistance à l'avancement r en fonction de la valeur v de la vitesse donne les résultats rassemblés dans le graphe du document 2, pour quatre wagons différents.

- Pour les wagons testés, le coefficient de résistance à l'avancement r dépend-il sensiblement de la vitesse dans le domaine étudié ? Justifier d'après le document.
- Quelle valeur peut-on prendre pour le coefficient de résistance à l'avancement du wagon n° 4 ?

1.2. La base de mesure M1 est située sur une partie **horizontale** des voies.

- Faire le bilan des forces qui agissent sur un wagon qui passe dans la base de mesure M1. Les représenter en faisant un schéma sur la copie.
- Montrer que, dans la base de mesure M1, l'accélération $\vec{a}$ d'un wagon a pour valeur $a = r$.
- La base de mesure M1 permet de connaître la valeur v de la vitesse à différentes dates t . L'ensemble des points de mesures (v, t) , obtenus pour un wagon qui passe dans cette base, se répartissent sur une droite moyenne du type $v = -k.t + p$. Montrer que son coefficient directeur permet de déterminer la valeur du coefficient de résistance à l'avancement du wagon.

2. Rôle du frein primaire F1.

Situé derrière la base de mesure M1, ce frein doit laisser à chaque wagon une vitesse de valeur v_A suffisante, à sa sortie en A, pour qu'il puisse atteindre l'extrémité D des voies de garage avec une vitesse de valeur v_D . On ne tiendra pas compte dans cette partie du frein secondaire.

2.1. Exprimer le travail de chacune des forces appliquées à un wagon pour le trajet AD. On note h la dénivellation entre les points A et B. On pose $L = AB + BD$. On pourra décomposer le calcul selon les deux parties AB et BD qui seront assimilées à des portions de droite.

2.2. Démontrer l'expression suivante :

$$v_A^2 = 2(r.L - g.h) + v_D^2$$

2.3 Calculer la valeur v_A de la vitesse à la sortie du frein primaire d'un wagon de coefficient de résistance à l'avancement r égal à $0,032 \text{ N.kg}^{-1}$ pour qu'il s'arrête en D lorsque $L = 800 \text{ m}$ et $h = 1,0 \text{ m}$. On prendra pour l'intensité de la pesanteur $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

3. Rôle du frein secondaire F2. Précision du tir au but.

En réalité, on souhaite amener le wagon au contact des wagons déjà présents sur la voie de garage et obtenir son accrochage automatique.

Du fait du remplissage des voies de garage, la distance qui reste à parcourir est variable suivant le nombre de wagons déjà présents. La position du dernier wagon sur la voie sera fournie par la base de mesure M2.

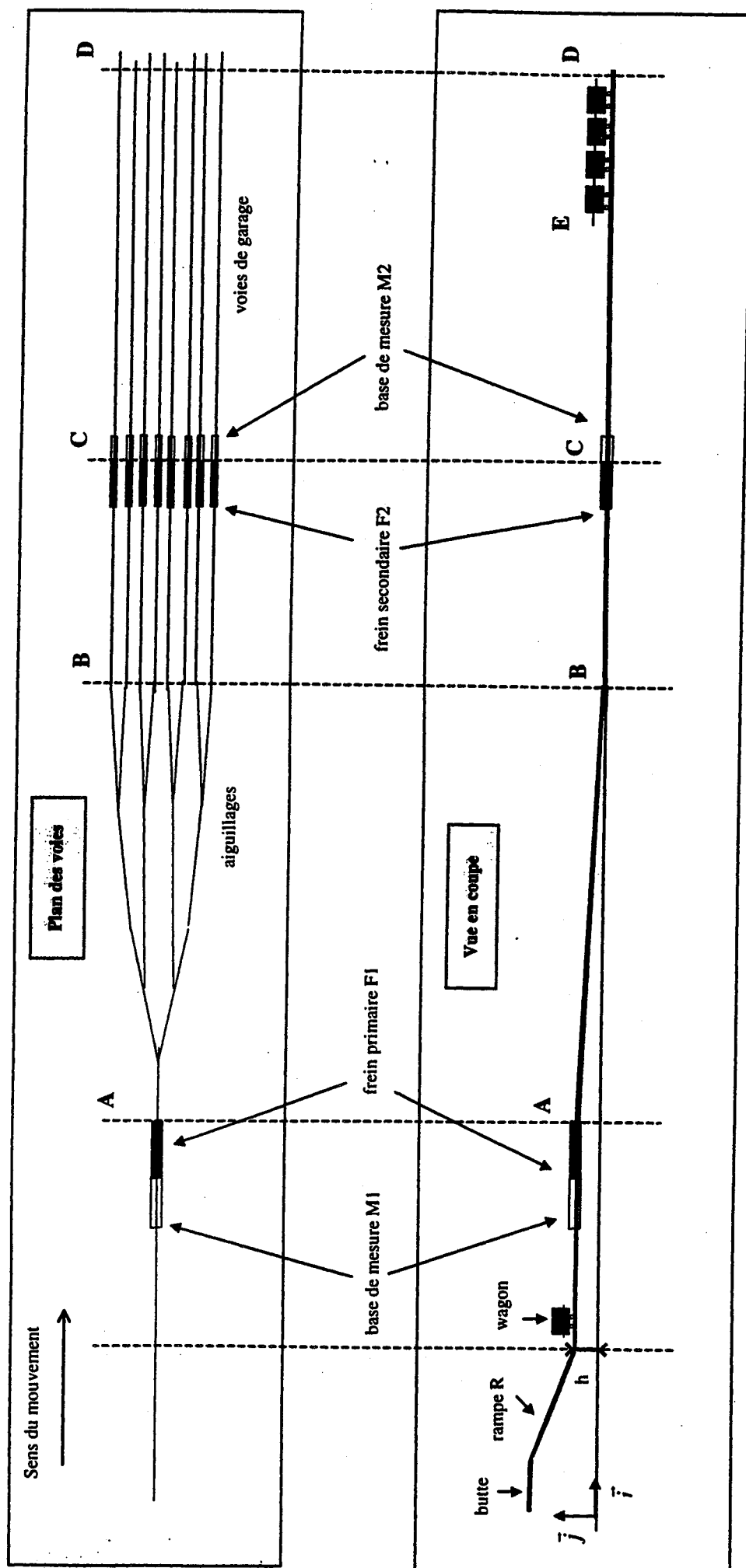
Le frein secondaire va prendre en compte ces autres paramètres pour réaliser le tir au but avec précision.

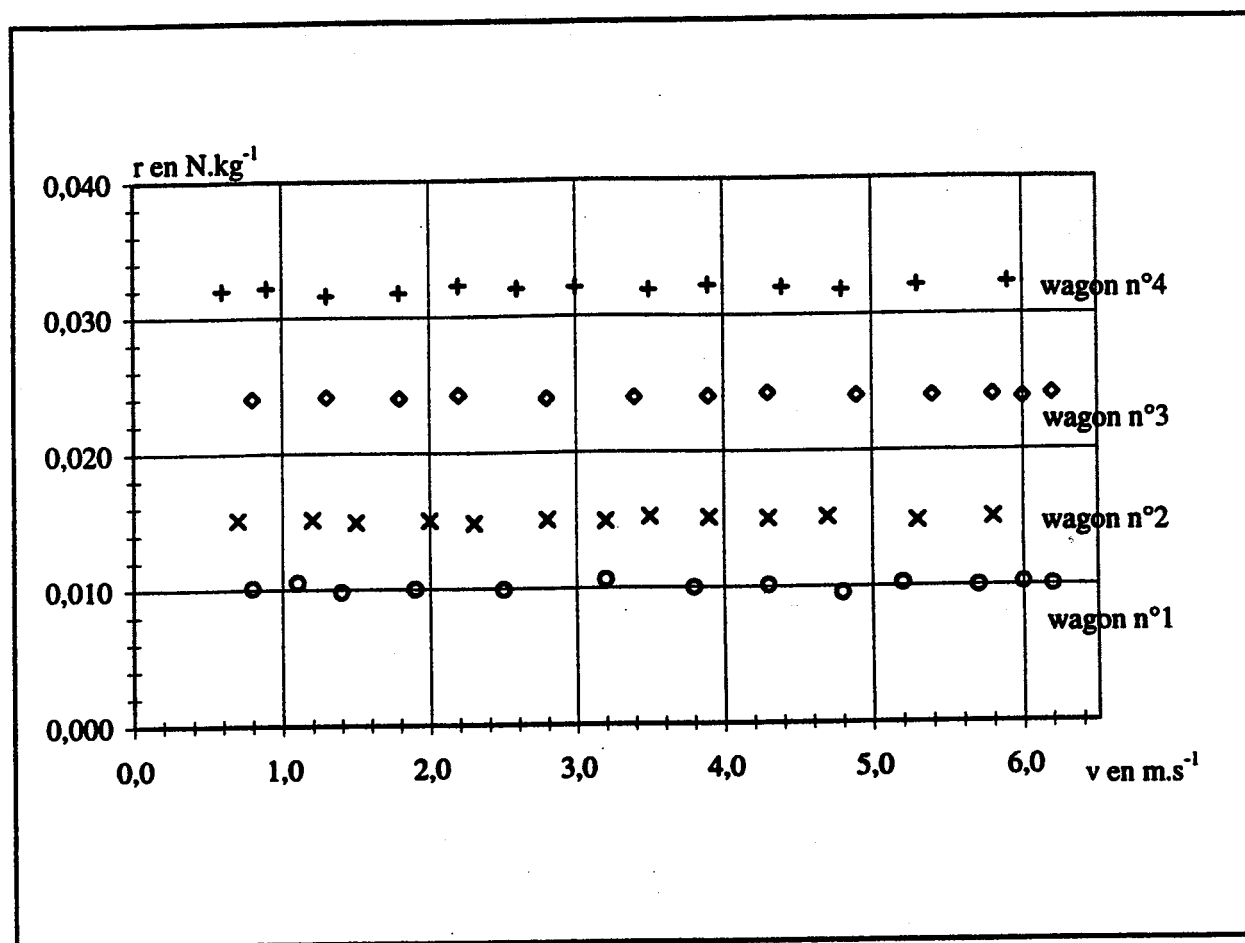
3.1. Pour assurer un accrochage automatique des wagons il faut une certaine valeur v_E de la vitesse au moment du choc. En remarquant que les voies de garage CD sont horizontales et en adaptant la relation du 2.2 aux conditions de cette question, donner la relation entre la valeur v_C de la vitesse à la sortie du frein secondaire et la valeur v_E de la vitesse en E si la distance qui reste à parcourir est $L' = CE$.

3.2. La valeur v_E de la vitesse doit être comprise entre $0,50 \text{ m.s}^{-1}$ et $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour assurer l'accrochage et rester dans les normes de sécurité pour la marchandise en évitant des chocs trop violents.

En déduire un encadrement pour la valeur v_C de la vitesse à la sortie du frein secondaire dans le cas où r est égal à $0,032 \text{ N.kg}^{-1}$ et L' est égale à 400 m .

Document 1 : gare de triage (le document n'est pas à l'échelle).



Document 2 : valeurs de r à différentes vitesses pour les quatre wagons étudiés.

SESSION 2000

Concours : INTERNE

Section : Physique – Chimie

ÉPREUVE N°2

Composition de chimie avec applications

(Coefficient : 2,5 - Durée : 4 heures)

Matériel autorisé : calculatrice
papier millimétré.

Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée sur 20 points après correction.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Données

Célérité de la lumière	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de PLANCK	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Pression standard	$P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$
$2,3RT/F = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$	

Potentiels standard à 298 K

$E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0,00 \text{ V}$

$E^\circ \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = 0,79 \text{ V}$

Produits de solubilité K_s à 298K ($\text{p}K_s = -\log K_s$)

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ p}K_s = 17,5$

Constante d'acidité K_a à 298 K ($\text{p}K_a = -\log K_a$)

Acide éthanoïque/ion éthanoate : $\text{p}K_a = 4,75$

Acide lactique/ion lactate : $\text{p}K_a = 3,86$

Produit ionique de l'eau $\text{p}K_e = 14$

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} :

H = 1 O = 16 S = 32

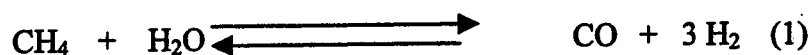
A) L'HYDROGÈNE : L'ÉLÉMENT ET LE CORPS SIMPLE (25 points)

1- L'élément hydrogène

- 1.1 Donner la structure électronique de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.
- 1.2 Dans la théorie quantique, un électron peut être décrit par 4 nombres : n , l , m et m_s .
Donner la signification de ces 4 nombres et préciser leurs valeurs pour l'électron de l'atome d'hydrogène.
- 1.3 Indiquer la composition du noyau de trois isotopes de l'élément hydrogène.
- 1.4 Par décharge électrique dans un tube contenant du dihydrogène, sous faible pression, on obtient le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène constitué de plusieurs séries de raies.
Dans la série de BALMER, la raie rouge est celle qui correspond à la plus grande longueur d'onde $\lambda = 656,3 \text{ nm}$. Voir annexe 1.
 - 1.41 Déterminer la valeur de la constante de RYDBERG.
 - 1.42 Calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène pris à l'état fondamental.
En déduire la valeur de l'énergie (exprimée en eV) de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

2- Le dihydrogène

- 2.1 Sous une pression de 1 bar et à une température inférieure à 20,28 K, le dihydrogène existe à l'état liquide.
Quel est dans ce cas, la nature des forces intermoléculaires ?
- 2.2 Préparation du dihydrogène.
L'un des procédés utilisés pour la fabrication industrielle du dihydrogène est la conversion du méthane ; la réaction a lieu en phase gazeuse.
L'équation bilan est la suivante :



La variation d'enthalpie libre standard de cette réaction dans le domaine de température étudié est donnée par la relation :

$$\Delta G_1^0 = 206.10^3 - 214 T \quad (\Delta G_1^0 \text{ en J.mol}^{-1} \text{ et } T \text{ en K})$$

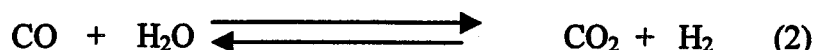
Le catalyseur utilisé est le nickel.

- 2.21 Quel est le rôle d'un catalyseur ?
- 2.22 Quelles sont les étapes essentielles de la catalyse hétérogène ?
- 2.23 Définir la température d'inversion pour un équilibre. Calculer sa valeur dans le cas de l'équilibre (1).
- 2.2.4 Préciser, en justifiant vos réponses, l'influence de chacun des paramètres suivants sur la formation de dihydrogène :
 - température
 - pression.

Préciser aussi l'influence du rapport $\frac{\text{nombre de moles d'eau}}{\text{nombre de moles de méthane}}$ sur la disparition du méthane.

- 2.2.5 La réaction est effectuée à la température de 1100 K à partir d'un mélange équimolaire de méthane et de vapeur d'eau. La pression est maintenue à 1 bar. Calculer la composition du mélange à l'équilibre.

2.2.6 À une température différente de la précédente, simultanément à la réaction (1), il se produit un second équilibre homogène gazeux :



Dans ces conditions :

- l'équilibre (1) a pour constante $K_1 = 2,61$
- l'équilibre (2) a pour constante $K_2 = 1,13$

En partant d'un mélange constitué de 1 mole de méthane pour 4 moles de vapeur d'eau et sous une pression constante P, on obtient à l'équilibre un mélange dont la composition est équimolaire en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone.

- a) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- b) Calculer la valeur de la pression totale à l'équilibre.

B) ÉTUDE DE QUELQUES ÉLECTRODES ; MESURES DE pH (25 points)

1- L'électrode à hydrogène

La demi-pile dite électrode à hydrogène a pour symbole : $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$

1.1 Faire un schéma de principe de cette demi-pile.

1.2 Écrire l'équation de la demi-réaction rédox relative à cette électrode.

Donner l'expression du potentiel d'oxydo-réduction $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}$ en fonction de

$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0$, de la pression partielle en dihydrogène, de P^0 et de $[\text{H}^+]$.

1.3 Donner la définition du pH d'une solution aqueuse.

Montrer que la relation qui est utilisée couramment est une approximation qui ne s'applique que dans un domaine que l'on définira.

1.4 Montrer que l'on peut réaliser un pH-mètre en associant simplement deux électrodes à hydrogène sous une même pression de dihydrogène.

2- L'électrode au calomel

Elle est formée d'un fil de platine plongeant dans du mercure et du chlorure de mercure (I) Hg_2Cl_2 appelé calomel.

L'électrode au calomel met en jeu le couple rédox $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_{(\text{liq})}$ au sein de la demi-pile :

$\text{Pt} / \text{Hg}_{(\text{liq})} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} / \text{Cl}^-$

2.1 Écrire l'équation de demi-réaction rédox mise en jeu.

2.2 Établir l'expression du potentiel d'électrode en fonction de valeurs numériques et de la concentration en ions chlorure uniquement.

2.3 Montrer que l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (E.C.S) peut servir d'électrode de référence.

3- L'électrode de verre.

Elle est constituée d'une membrane de verre sphérique de très faible épaisseur, remplie d'une solution aqueuse de pH donné (pH_{ref}). Dans cette solution, plonge un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent.

3.1 Quelle est l'origine de la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane de verre ?

3.2 Comment varie le potentiel de l'électrode de verre en fonction du pH de la solution étudiée ?

4- Le pH des solutions aqueuses

4.1 Décrire la constitution d'un pH-mètre d'usage courant. On s'aidera d'un schéma.

Établir la relation entre la grandeur physique mesurée et le pH ; justifier la nécessité des réglages indispensables avant l'utilisation du pH-mètre.

Donner le principe de fonctionnement de cet appareil.

4.2 Choix d'un indicateur coloré lors d'un dosage.

Un indicateur coloré de pH est constitué par un couple acide/base dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes.

Soit 20,0 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré de concentration négligeable par rapport à C_a ; on verse progressivement dans ce mélange une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.21 Calculer le pH à l'équivalence en justifiant les approximations éventuelles.

4.22 Déterminer les volumes d'hydroxyde de sodium nécessaires pour atteindre le début et la fin du virage de l'indicateur coloré dans les cas suivants :

a) l'indicateur coloré est le bleu de bromothymol : zone de virage 6,2-7,6

b) l'indicateur coloré est la phénolphthaléine : zone de virage 8,0-10,0.

Quel est l'indicateur coloré le mieux adapté pour réaliser le dosage colorimétrique d'une solution aqueuse d'acide éthanóique par la soude ? Justifier votre réponse.

C) EXPLOITATION D'UN SUJET DE BACCALAURÉAT (20 points)

Cette partie se réfère à un exercice de chimie posé au baccalauréat S fourni en annexe 2.

1- Corrigé de l'exercice

Proposer un corrigé succinct (le barème de correction n'est pas demandé).

2- Questions sur l'exercice

2.1. Indiquer en nomenclature officielle, les noms de l'acide lactique et de l'acide tartrique.

2.2 Représenter en utilisant les projections de FISCHER les stéréoisomères de l'acide tartrique. Nommer ces différents stéréoisomères en utilisant les configurations absolues R et S.

2.3 L'un de ces stéréoisomères possède une particularité. Laquelle ?

2.4 Quelle propriété permet de différencier ces stéréoisomères ?

2.5 À l'état gazeux, l'acide éthanóique existe partiellement sous forme d'un dimère cyclique.

Comment peut-on justifier l'existence d'un tel dimère ?

- 2.6 Expliquer brièvement le principe de la chromatographie sur papier.
- 2.7 En chromatographie, chaque substance est caractérisée par son rapport frontal R_f .
Définir le R_f puis le calculer pour l'acide lactique.
- 2.8 L'acidité totale d'un vin s'exprime également en grammes d'acide sulfurique par litre.
Exprimer dans cette unité l'acidité du vin étudié.
- 2.9 L'acide éthanoïque et l'acide lactique sont deux acides présents dans le vin.
Lequel de ces deux acides est le plus fort ?
Montrer que la structure moléculaire de ces 2 acides permet de justifier leur différence de force.

D) CHIMIE ORGANIQUE (30 points)

1- Questions préliminaires

- 1.1 Substitution radicalaire sur un alcane RH pour obtenir un halogénoalcane.
- 1.11 -Rappeler les conditions de monobromation radicalaire d'un alcane (réactifs, conditions physiques...). Écrire les étapes du mécanisme mis en jeu dans cette réaction.
- 1.12 Quels sont les isomères obtenus par la monobromation radicalaire du 2-méthylbutane ? Lequel est majoritaire ? Justifier la réponse.
- 1.13 Écrire l'équation bilan de la monobromation radicalaire sur le toluène (ou méthylbenzène).
- 1.2. Substitution électrophile sur dérivés benzéniques. (Règles de HOLLEMAN).
- Rappeler les résultats, concernant l'activation (ou la désactivation) ainsi que l'orientation, pour les polysubstitutions électrophiles sur dérivés benzéniques du type Ph-Y (Ph représente un groupement phényle), dans le cas où Y représente :
- 1.21 un groupement alkyle R
- 1.22 un halogène (Br par exemple)
- 1.23 un groupement acyle $R-C=O$.
- 1.3 Spectroscopie UV-Visible.
- 1.31 Préciser l'origine énergétique de l'absorption UV-visible dans le cas des structures organiques.
- 1.32 Énoncer la loi donnant la densité optique (ou absorbance), en fonction de la concentration. Quel domaine de longueur d'onde est utilisé en pratique ?
- 1.33 Quel est le matériau utilisé pour les cuves dans le cas de la réalisation d'un spectre UV ? Même question pour les spectres effectués dans le visible.
- 1.34 Citer des solvants que l'on peut utiliser pour cette spectroscopie.
- 1.35 Quels composés de la liste ci-dessous donnent une absorption dans le domaine pratique UV-visible :
- | | | | |
|--------------|---------------|-------------|--------------|
| acétophénone | cyclohexanone | cyclohexane | cyclohexanol |
|--------------|---------------|-------------|--------------|

1.4 Spectroscopie RMN ^1H .

1.41 Quelle propriété du proton est à la base de la RMN ?

1.42 Expliquer le principe de la RMN.

Préciser en particulier :

- le rôle du champ magnétique extérieur B_0
- l'opération physique à entreprendre pour induire la résonance du proton
- la grandeur physique qui permet de détecter la résonance

1.43 On utilise comme composé de référence le TMS (tétraméthylsilane). Justifier ce choix et donner la structure de cette molécule.

1.44 Que représente le déplacement chimique δ des protons ? Justifier la graduation en ppm de l'échelle des abscisses.

2- Étude de séquences réactionnelles

L'action du chlorure d'hydrogène sur l'éthylène conduit au composé A .

En présence de chlorure d'aluminium AlCl_3 , l'action de A avec le benzène donne B.

B soumis à l'action du dibrome, et en élevant la température, donne C_1 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$).

B soumis au même réactif, en présence de FeBr_3 et à température ambiante, donne un composé majoritaire C_2 isomère de C_1 .

C_1 mis en présence de soude aqueuse conduit à D_1 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$).

D_1 par action de l'acide phosphorique conduit à la formation d'un hydrocarbure H_1 (C_8H_8).

On constate que C_2 est inerte pour ces dernières conditions opératoires.

L'oxydation ménagée de D_1 conduit à E_1 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$).

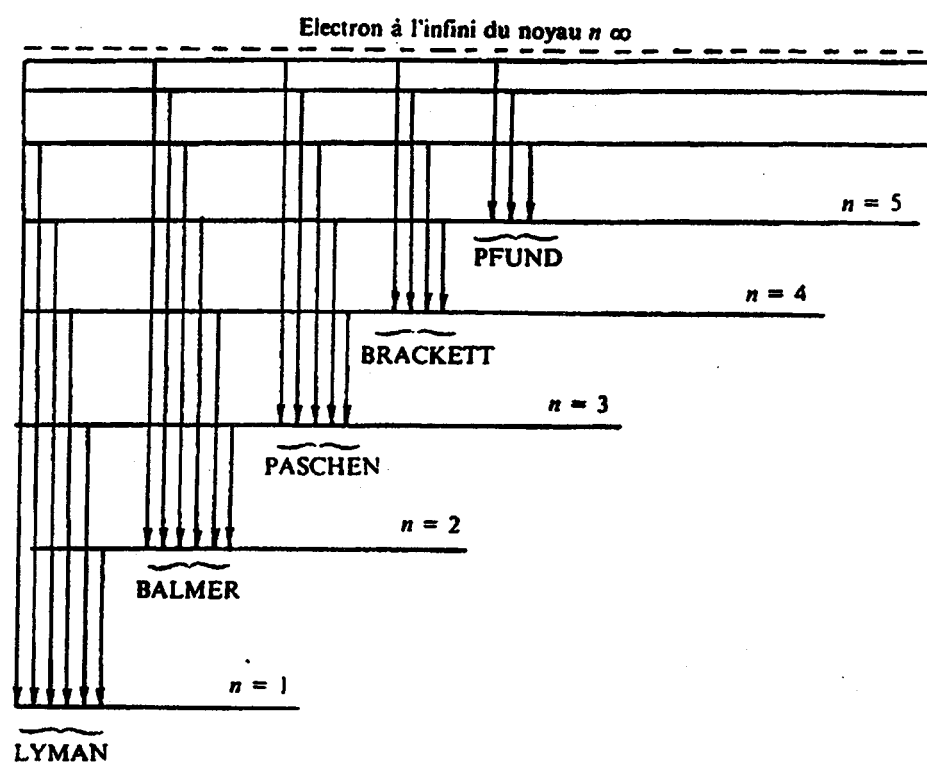
2.1 Quels sont les rôles de AlCl_3 et FeBr_3 ? Expliquer leur propriété d'acide de Lewis.

2.2 Déterminer les structures des composés A, B, C_1 , C_2 , D_1 , E_1 et H_1 . Préciser le type de réaction mis en œuvre lors de leur obtention.

2.3 Citer une utilisation industrielle importante de H_1 .

2.4 Proposer une séquence pour obtenir l'acide 2-phénylpropanoïque à partir de C_1 .

Proposer une séquence pour obtenir l'acide 2-phényl-2-hydroxypropanoïque à partir de E_1 .

DIAGRAMME ENERGETIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE

SUJET DE BACCALAURÉAT**LES ACIDES DANS LE VIN**

Parmi les nombreuses substances présentes dans une bouteille de vin fin, peuvent se trouver plusieurs acides organiques, parmi lesquels les acides éthanoïque, malique, tartrique et lactique.

Au cours de l'élaboration de vin se succèdent deux modes de fermentation :

- fermentation alcoolique transformant les sucres en éthanol avec un dégagement de dioxyde de carbone ;
- fermentation malolactique transformant l'acide malique en acide lactique avec dégagement de dioxyde de carbone.

L'acidité d'un vin diminue avec la fermentation malolactique et également par précipitation de l'acide tartrique à l'état de tartrates.

Un vin est considéré comme biologiquement stable s'il ne contient plus de sucres fermentescibles et d'acide malique. Pour les vins rouges, les deux fermentations doivent être poussées jusqu'à leur terme.

Si un vin est mis en bouteille alors que la fermentation malolactique n'est pas achevée, on ressent à la dégustation un certain pétilllement et quelques bulles peuvent apparaître dans le verre, peu après l'ouverture de la bouteille. Avant de procéder à la mise en bouteille d'un vin, il est nécessaire de connaître le stade de la fermentation malolactique. Deux procédés utilisés pour suivre cette évolution sont la chromatographie et le dosage de l'acidité totale du vin.

On donne les formules des acides concernés :

- acide éthanoïque $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$,
- acide tartrique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$,
- acide malique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$,
- acide lactique $\text{HO}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$.

I - La fermentation malolactique

Répondre aux questions suivantes en s'aidant du texte.

1. Écrire l'équation-bilan correspondant à la fermentation malolactique.

2. Quelle peut être la cause chimique des faits observés lors de l'ouverture d'une bouteille contenant un vin dont la fermentation malolactique n'était pas terminée à la mise en bouteille ?

II - Suivi par chromatographie de la fermentation malolactique

On utilise :

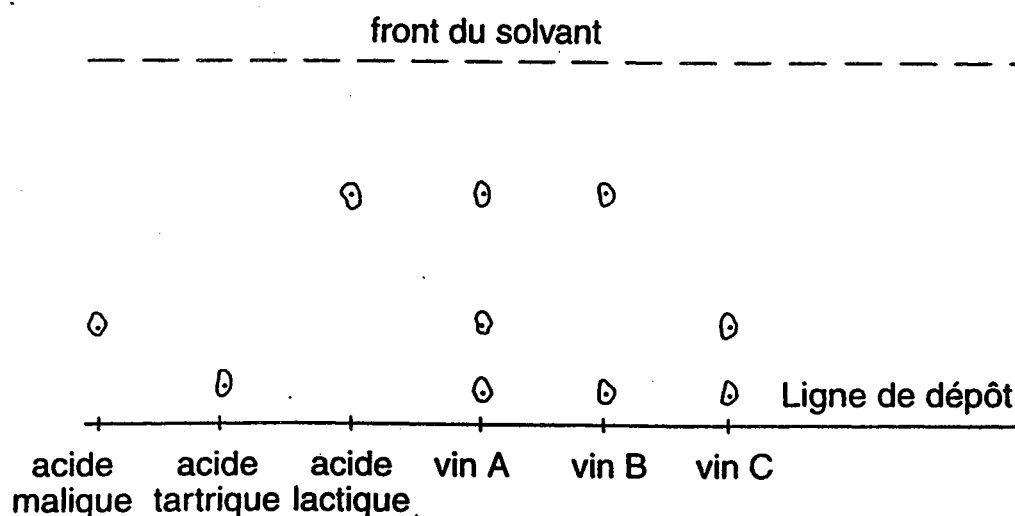
- le matériel classique pour chromatographie sur papier (cuve à chromatographie, papier à chromatographie, micropipette, sèche-cheveux ou étuve ...) ;
- comme « solvant » (éluant), un mélange de propan-1-ol, d'eucalyptol et d'acide méthanoïque ;
- comme révélateur un mélange d'éthanol, de bleu de bromophénol et de soude, placé dans un pulvérisateur ;
- différents échantillons d'acides et de vins.

1. Indiquer les principales étapes de réalisation du chromatogramme.

2. On obtient le chromatogramme donné ci-après.

Quel est l'état de fermentation malolactique de chaque échantillon de vin ? Justifier votre réponse.

Chromatogramme :



III - Étude de l'acidité totale du vin

1. La législation en vigueur impose de ne pas tenir compte du dioxyde de carbone dissous dans le calcul de l'acidité totale d'un vin. Il est donc nécessaire de « décarboniquer » le vin au préalable (c'est-à-dire éliminer le dioxyde de carbone). Pour ce faire, on peut soit élever la température de la solution, le dioxyde de carbone étant moins soluble quand la température s'élève, soit diminuer la pression de l'air au-dessus de la solution, le dioxyde de carbone étant moins soluble quand la pression diminue. La méthode choisie étant un montage pour une ébullition à reflux, indiquer les lettres des matériels à utiliser parmi la liste ci-dessous :

chauffe-ballon A ; agitateur magnétique B ; trompe à eau C ; colonne de distillation (ou Vigreux) D ; fiole à vide E ; réfrigérant à boules F ; réfrigérant droit G ; ballon H.

2. On suppose dans cette question que le vin étudié se comporte comme une solution d'acide faible AH, de $pK_a = 4,1$.

On réalise le suivi pH-métrique du vin décarboniqué par la soude.

a. Écrire l'équation-bilan correspondant à cette réaction.

b. Calculer la constante K_r de cette réaction. Conclure.

3. En France, l'acidité totale d'un vin s'exprime en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ . Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour déterminer cette acidité, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon du vin à tester à $\text{pH} = 7$.

La manipulation est effectuée avec une solution de soude de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de l'échantillon est 20 mL .

a. Déterminer à partir de la courbe ci-après, la quantité d'ions HO^- nécessaire pour amener 1 litre de ce vin à $\text{pH} = 7$.

b. En déduire la quantité d'ions H_3O^+ qui réagirait avec cette quantité d'ions HO^- selon une réaction acide fort-base forte.

c. Quelle est l'acidité totale du vin testé ? Est-il commercialisable ?

