

CALCULATRICE AUTORISEE

Durée : 3h30min

Les portables seront éteints et placés dans le sac ou cartable

Le sac sera déposé aux extrémités de la salle

Cette feuille servira de brouillon

CONTENU :

Rappel : vous ne devez traiter que 3 exercices parmi les 4

	Titre	Points	Énoncé pages	Annexe pages
I	Synthèse de l'acétate d'éthyle	8,5	2-3	8-9
II	Surfer sur la vague	6,5	4	10
III	<u>Non - Spécialistes seulement</u> : L'eau de Dakin	5	5	11
IV	<u>Spécialistes seulement</u> : Redonner vie à un objet ancien	5	6-7	

I. Synthèse de l'acétate d'éthyle

- L'acétate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante, il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans certains arômes fruités.
- La synthèse de l'acétate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire. Il peut être obtenu par deux voies.

1. Première voie

- Pour cette voie un exemple de protocole expérimental est décrit ci-dessous :
 - **Étape 1.** Dans un ballon de 100 mL, introduire un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol. Y ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)}$) et quelques grains de pierre ponce. Porter le mélange à ébullition dans un dispositif de chauffage à reflux pendant 30 minutes.
 - **Étape 2.** Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment quelques instants en dégazant régulièrement, puis éliminer la phase aqueuse.
 - **La troisième étape** est l'extraction de l'ester formé, puis sa purification en vue de son identification.
- Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d'obtenir un **volume de 5,9 mL d'acétate d'éthyle**.

Données :

- Une réaction est dite limitée lorsque la quantité de matière obtenue est inférieure à celle attendue x_{\max}
- Caractéristiques des réactifs et produits

	Acide acétique	Éthanol	Acétate d'éthyle
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60,0	46,1	88,1
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,05	0,789	0,925

- Cette synthèse de l'acétate d'éthyle est modélisée par la réaction d'équation :



- On remarquera que l'eau est un produit et non un solvant

- 1.1. Écrire les formules semi-développées de l'alcool et de l'ester intervenant dans la réaction de synthèse. Entourer les fonctions chimiques de ces deux molécules.
- 1.2. Donner une représentation topologique de l'acétate d'éthyle
- 1.3. Quel est le nom de l'acétate d'éthyle en nomenclature officielle ?
- 1.4. A partir des quantités initiales des réactifs, déterminer la quantité de matière x_{\max} de cette réaction. Le tableau d'avancement n'est pas demandé.
- 1.5. D'après les résultats de l'expérience, calculer la quantité de matière finale n_F du produit obtenu.
- 1.6. Comparer ces deux valeurs x_{\max} et n_F . Conclure.

2. Seconde voie

- Pour obtenir le même ester, une autre idée est de remplacer l'acide carboxylique par un anhydride d'acide. Sur la bouteille d'anhydride on peut voir le pictogramme ci-contre.
- Pour réaliser cette seconde synthèse, on verse dans un erlenmeyer muni d'un agitateur magnétique 0,10 mol d'anhydride et 0,10 mol d'alcool. Après cinq minutes d'agitation modérée, l'analyse du contenu de l'erlenmeyer montre que celui-ci contient 0,10 mol d'ester et 0,10 mol d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$.
- L'équation de la synthèse est :



- 2.1. Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler l'anhydride ?
- 2.2. Justifier que cette réaction est totale.

- L'anhydride utilisé est obtenu en faisant réagir deux molécules identiques d'acide carboxylique. L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{COCH}_3_{(\ell)} + \boxed{\text{A}}$ (3)

- 2.3. Donner la formule brute de la molécule $\boxed{\text{A}}$.



3. Cinétique des synthèses

- On se propose de comparer la cinétique des deux voies de synthèse précédentes.
 - Première voie : En utilisant le même acide carboxylique et le même alcool, on réalise plusieurs synthèses avec des conditions expérimentales différentes (voir le tableau ci-dessous). Le volume réactionnel est le même.

Expériences	a	b	c	d	e
Quantité d'acide carboxylique (mol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Quantité d'alcool (mol)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5
Quantité d'eau (mol)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quantité d'ester (mol)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quantité de catalyseur (mol)	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
Température (°C)	20	60	60	90	90

- L'évolution de la quantité de matière d'ester formé en fonction du temps, notée $n_{\text{ester}} = f(t)$, est représentée, pour chaque expérience, sur le graphe **page 8**.

3.1. Définir un catalyseur.

3.2. A quelle expérience du tableau correspond le graphe ⑤ ? Justifier.

3.3. Définir le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

3.4. En utilisant la courbe ⑤, déterminer graphiquement le temps de demi-réaction de cette synthèse. Faire apparaître clairement la construction réalisée sur le graphique.

3.5. Au bout de quelle durée, la réaction de la courbe ⑤ est-elle terminée ?

3.6. Quels sont les avantages de la seconde voie de synthèse par rapport à la première ?

4. Identification du produit obtenu

- Après extraction de l'ester obtenu par la voie (1), on réalise son spectre IR, puis RMN.

- Les spectres IR sont **page 8**.

- Les spectres RMN sont **page 9**.

4.1. Attribuer, en justifiant, le spectre IR de l'ester de formule $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
$-\text{O}-\text{H}_{\text{libre}}$	3 580 à 3 650	F ; fine
$-\text{O}-\text{H}_{\text{lié}}$	3 200 à 3 400	F ; large
N - H	3 100 à 3 500	M
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}_{\text{alcène}}$	3 000 à 3 100	M
$-\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$	2 800 à 3 000	F
$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}_{\text{aldéhyde}}$	2 750 à 2 900	M
$-\text{O}-\text{H}_{\text{acide carboxylique}}$	2 500 à 3200	F ; large

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
$\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$	1 700 à 1 740	F
$\text{C}=\text{O}_{\text{aldéhyde ; cétone}}$	1 650 à 1 750	F
$\text{C}=\text{O}_{\text{acide}}$	1 680 à 1 710	F
$\text{C}=\text{C}$	1 625 à 1 685	M
$-\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$	1 415 à 1 470	F
$\text{C}_{\text{tét}}-\text{O}$	1 050 à 1 450	F
$\text{C}_{\text{tét}}-\text{C}_{\text{tét}}$	1 000 à 1 250	F

4.2. Attribuer, en justifiant, le spectre RMN de l'ester.

II. Surfer sur la vague

- La houle est un train de vagues régulier généré par un vent soufflant sur une grande étendue de mer sans obstacle, le **fetch**. En arrivant près du rivage, sous certaines conditions, la houle déferle au grand bonheur des surfeurs ! D'autres phénomènes surprenant peuvent apparaître...

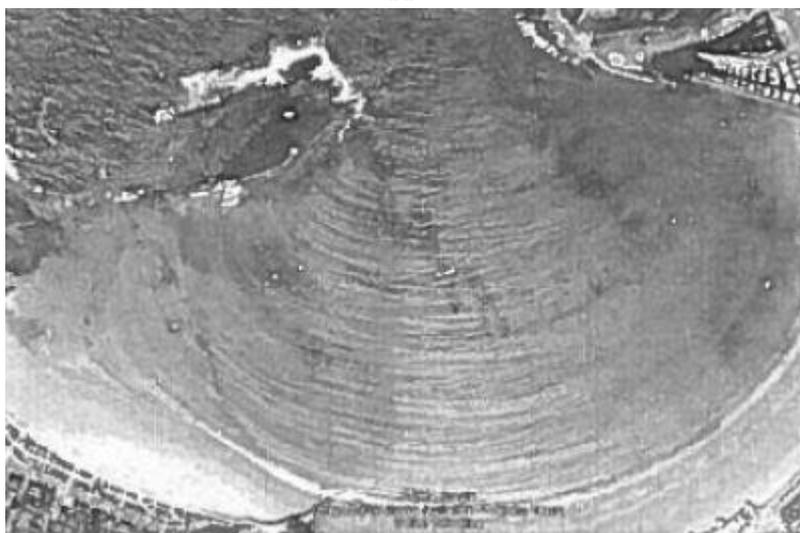


➤ Les documents 1, 2, 3 et 4 sont **page 10**

➤ **Donnée** : intensité de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ N/kg}$.

1. La houle, onde mécanique progressive

- 1.1. Pourquoi peut-on dire que la houle est une onde mécanique progressive ?
- 1.2. Est-ce une onde longitudinale ou transversale ? Justifier.
- 1.3. Il est possible de simuler la houle au laboratoire avec une cuve à ondes en utilisant une lame vibrante qui crée à la surface de l'eau une onde progressive sinusoïdale de fréquence $f = 23 \text{ Hz}$. On réalise une photographie du phénomène observé (*doc. 1*). Déterminer, en expliquant la méthode utilisée, la vitesse de propagation v de l'onde sinusoïdale générée par le vibreur.
- 1.4. Au large de la pointe bretonne, à une profondeur de 3000 m, la houle s'est formée avec une longueur d'onde de 60 m. En utilisant le *doc. 2*, calculer la vitesse de propagation v_1 de cette houle. En déduire sa période T .
- 1.5. A présent, la houle arrive dans une baie. Sur la photographie aérienne ci-dessous, quel phénomène peut-on observer ? Quelle est la condition nécessaire à son apparition ?



- 1.6. Citer un autre type d'onde pour laquelle on peut observer le même phénomène. Donner un exemple d'application pratique.

2. Surfer sur la vague

- La houle atteint une côte sablonneuse et rentre dans la catégorie des ondes longues.
- 2.1. Calculer la nouvelle vitesse de propagation v_2 de la houle lorsque la profondeur est égale à 4,0 m, ainsi que sa nouvelle longueur d'onde λ_2 . Les résultats obtenus sont-ils conformes aux informations données dans le *doc. 3* ?
- Pour la pratique du surf, la configuration optimale du spot de La Torche (Finistère) est :
 - A marée montante c'est-à-dire entre le moment de basse mer et celui de pleine mer ;
 - Avec une direction du vent venant du Sud-Ouest.
 - Un surfeur consulte au préalable un site internet qui lui donne toutes les prévisions concernant le vent, la houle et les horaires des marées (*doc. 4*).
- 2.2. Proposer en justifiant, un créneau favorable à la pratique du surf entre le jeudi 21 et le samedi 23 juin 2012.
 - 2.3. Un autre phénomène très attendu par les surfeurs, lors des marées importantes est le *mascaret*. Le *mascaret* est une onde de marée qui remonte un fleuve. Cette onde se propage à une vitesse v de l'ordre de $5,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le passage du *mascaret* étant observé sur la commune d'Arcins à 17h58, à quelle heure arrivera-t-il à Macau, commune située à une distance $d = 13 \text{ km}$ en amont du fleuve ?

III. Non-spécialistes seulement : L'eau de Dakin

- L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Elle a une couleur rose et une odeur chlorée.
- L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume $V = 100 \text{ mL}$:
« solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif – permanganate de potassium 0,0010 g – dihydrogénophosphate de sodium dihydraté – eau purifiée ».
- En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

➤ Cet exercice propose de vérifier une partie des indications de l'étiquette.

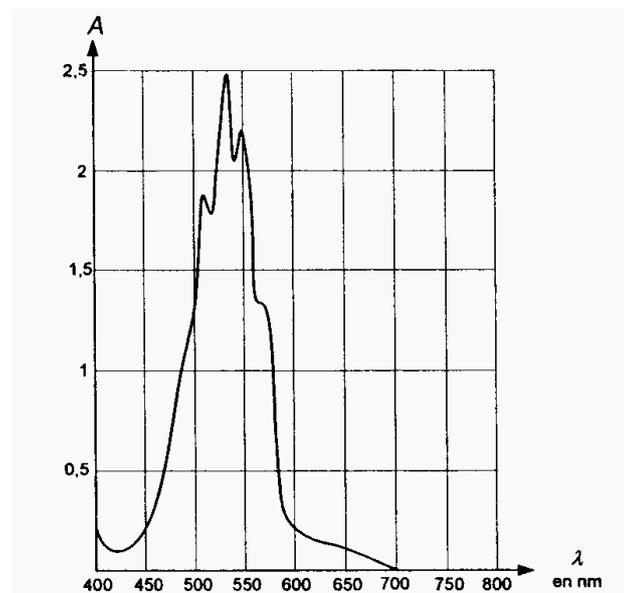
- Les questions 1) et 2) sont indépendantes des questions suivantes.

Données

- Masses molaires atomiques : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$
- Afin de réaliser une échelle de teintes, on prépare un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium à la concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 1) Calculer la masse m de permanganate de potassium solide (de formule KMnO_4) à peser pour préparer cette solution par dissolution.
 - 2) Donner le protocole expérimental pour préparer cette solution mère S_0 de permanganate de potassium. Si vous n'avez pas la valeur de la masse m calculée précédemment, noter celle-ci m .
- La solution S_0 permet de préparer une échelle de teintes constituée par cinq solutions dont on mesure l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration c ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	100	80	60	40	20
absorbance A	0,231	0,179	0,131	0,089	0,043

- 3) Tracer la courbe représentant $A = f(c)$ sur la feuille de papier millimétré page 11 à rendre avec la copie.
Échelle des abscisses : 1 cm pour $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$
Échelle des ordonnées : 1 cm pour 0,02
- 4) Justifier que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.
- 5) En déduire le coefficient d'absorption molaire ϵ sachant que la largeur de la cuve spectrophotométrique est $\ell = 1,0 \text{ cm}$
- 6) A partir du spectre d'absorption ci-contre réalisé avec une solution de permanganate de potassium, expliquer comment on a choisi la longueur d'onde pour cette étude.
- 7) Ce spectre a-t-il été réalisé avec une solution de concentration molaire plus élevée ou plus faible que celles du tableau précédent? Justifier sans calcul.
- L'absorbance de l'eau de Dakin à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$ est $A' = 0,14$.
A cette longueur d'onde, et pour les concentrations des espèces chimiques de l'eau de Dakin, on admettra que seul le permanganate de potassium intervient dans la mesure de l'absorbance.
- 8) En déduire la concentration molaire c_{exp} en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin.
Expliquer la méthode utilisée.
- 9) A partir des données de l'étiquette, calculer la concentration molaire c en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin et comparer au résultat expérimental. Pour cela, on calculera l'écart relatif et on l'exprimera en pourcentage.



IV. Spécialistes seulement : Redonner vie à un objet ancien

- La photographie, ci-contre, est celle d'une « égoïste ». Il s'agit d'une théière de salon, pour une seule personne, datant du début du XIX^{ème} siècle. Elle est en laiton (alliage de cuivre et de zinc) et, à l'origine, elle était recouverte d'argent métallique qui a disparu au fil des années. Pour redonner à ce type de pièce leur éclat d'antan, les orfèvres savent déposer une mince couche adhérente d'argent extérieurement et intérieurement par électrolyse. Outre l'embellissement de l'objet traité, cette opération permet de le protéger de l'attaque de l'air et des aliments acides et lui confère des propriétés germicide et bactéricide.



Document 1 : Traitement chimique de la théière par électrolyse

- Avant de recevoir l'argenture, la théière subit plusieurs traitements de la part de l'orfèvre : le métal est aplani, décapé, poli et dégraissé de manière à ce que le dépôt d'argent adhère bien par la suite.
- La théière, qui possède une surface totale $S = 850 \text{ cm}^2$, une fois prête à recevoir l'argenture est plongée dans un bain nommé bain « d'argent brillant », solution contenant des ions argent pendant une durée $\Delta t = 35 \text{ min}$.
- Des plaques d'argent pur sont placées de chaque côté du bain. Un générateur de tension continue délivre dans l'électrolyseur ainsi constitué un courant d'intensité constante de valeur $I = 6,0 \text{ A}$.

Document 2 : Données pour l'électrolyse

- Couple oxydant/réducteur : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$;
- Masse molaire atomique de l'argent : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Masse volumique de l'argent : $\rho(\text{Ag}) = 10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Valeur d'un faraday : $1 \text{ F} = N_A \times e = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- On rappelle les formules suivantes :
 - $Q = I \times \Delta t$ avec Q charge électrique en coulomb ; I intensité électrique en ampère ; Δt en seconde
 - $Q = n_e \times F$ avec Q charge électrique en coulomb ; n_e - quantité d'électrons échangée en mol ; F faraday
 - $\rho = \frac{m}{V}$ avec ρ masse volumique ; m masse et V volume

Document 3 : Qualité du dépôt d'argent sur la théière

- Une fois l'électrolyse terminée, l'orfèvre doit appliquer un poinçon. Ce poinçon comporte les chiffres **I** ou **II** selon la qualité de fabrication correspondant à une certaine couche d'argent déposée sur la pièce.

Poinçon,
fabrication française
qualité I



Poinçon,
fabrication française
qualité II

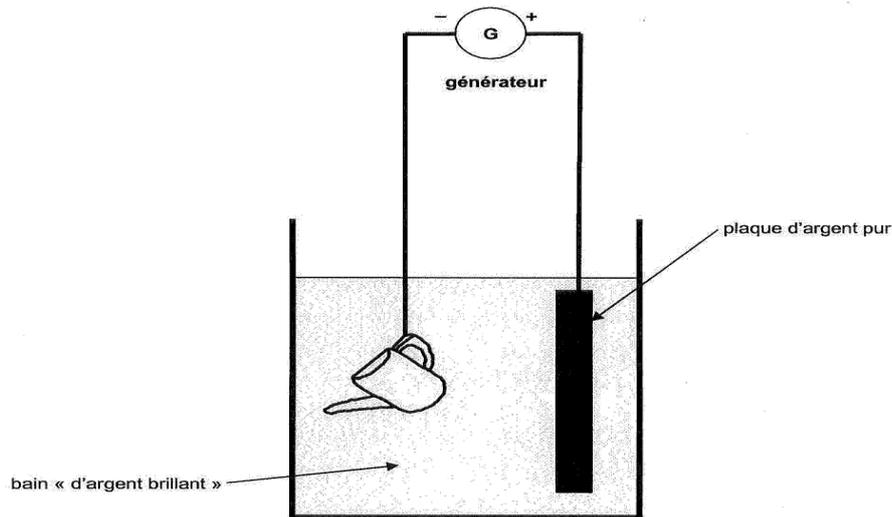
Exemples de poinçons avec le symbole de l'orfèvre et ses initiales

- Les qualités **I** ou **II** dépendent de l'épaisseur moyenne du dépôt d'argent sur l'objet et du type d'objet argenté comme le montre le tableau ci-dessous :

	Épaisseur moyenne minimale du dépôt d'argent en μm			
	Articles de couvert d'usage fréquent (couteaux, fourchettes)	Articles de couvert d'usage occasionnel (couteaux, fourchettes)	Articles d'orfèvrerie au contact des aliments (plats, théières, timbales)	Articles d'orfèvrerie décoratifs (bougeoirs, vases)
Qualité I	33	19	15	10
Qualité II	20	12	9	6

1. Principe de l'argenture électrolytique

- On a simplifié le circuit d'électrolyse sur la figure ci-dessous :



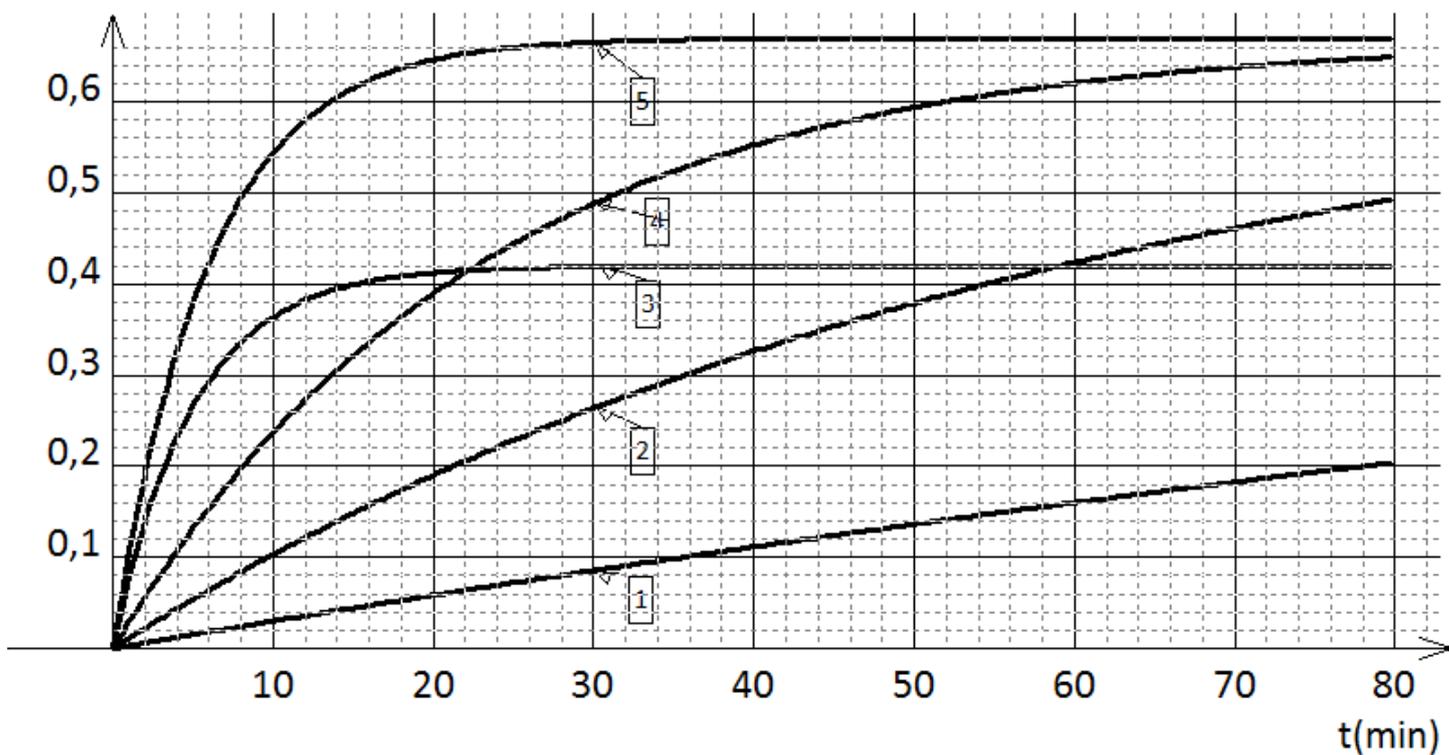
- 1.1. Indiquer sur le schéma ci-dessus, le sens conventionnel du courant électrique et le sens de déplacement des électrons.
- 1.2. Quel rôle joue la théière dans ce cas ? Cathode ou anode ? Justifier.
Quelle est la réaction qui s'y déroule ? Donner son équation.
- 1.3. Ecrire la réaction qui a lieu au niveau de l'électrode d'argent. Que devient cette électrode ?
- 1.4. A partir des questions 1.2 et 1.3 , écrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu lors de l'électrolyse.

2. Résolution de problème

- En vous aidant des documents 1 et 2 et des équations établies ci-dessus,
 - Vous calculerez la masse d'argent déposée sur la pièce pendant la durée de 35 minutes
 - Puis vous déterminerez l'épaisseur de la couche d'argent déposée
 - et enfin, vous conclurez votre raisonnement en déterminant le bon poinçon à appliquer sur la théière restaurée, attestant de la qualité du dépôt d'argent.

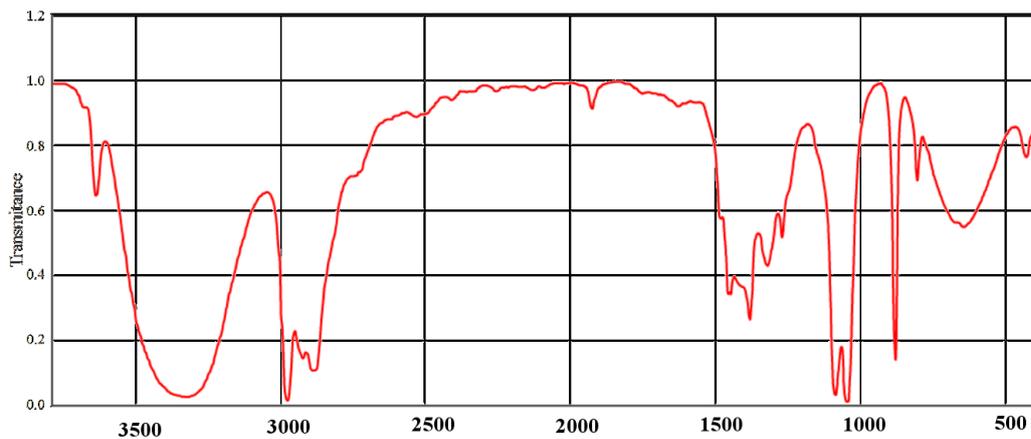
I. Synthèse de l'acétate d'éthyle

n_{ester} (mol)

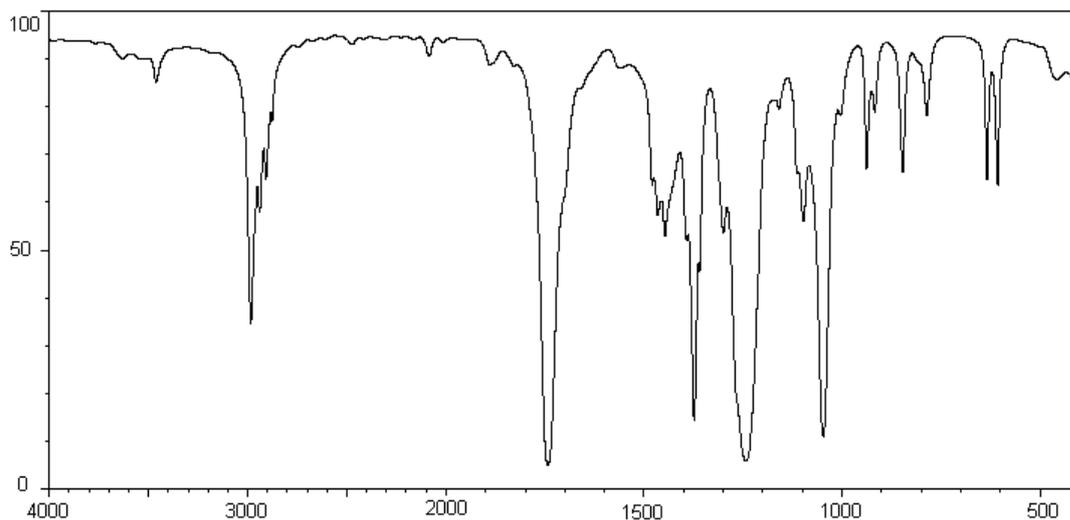


Spectres infrarouges

Spectre IR ① ↓

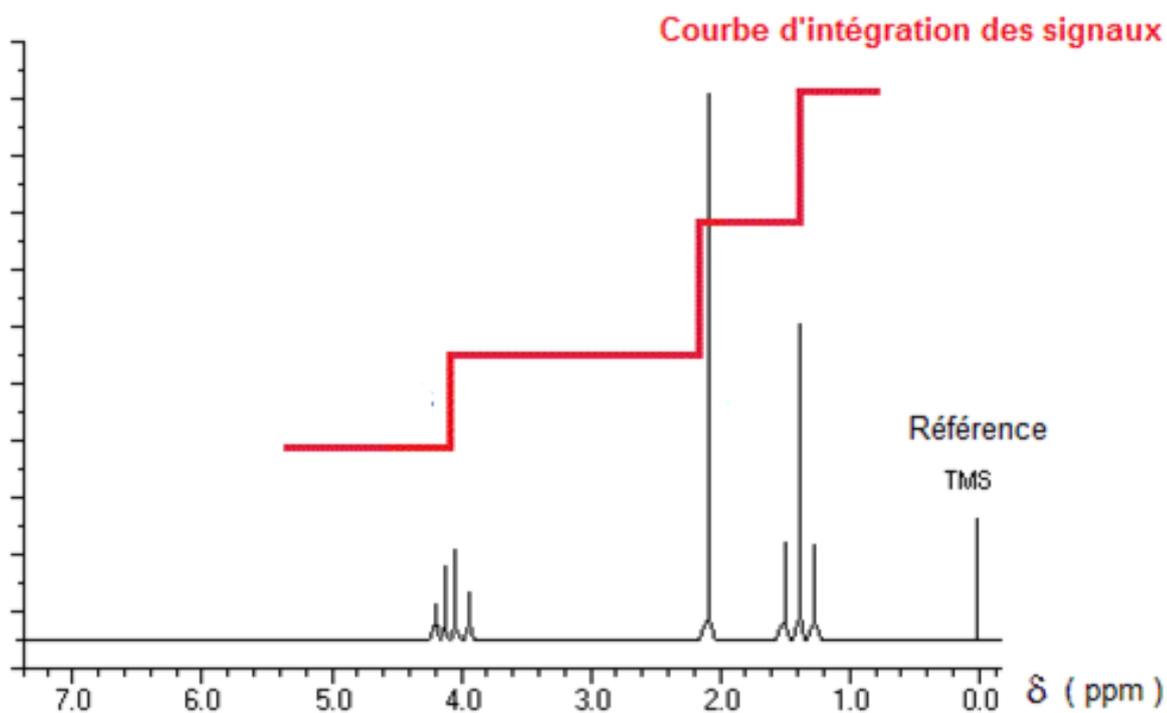


Spectre IR ② ↓

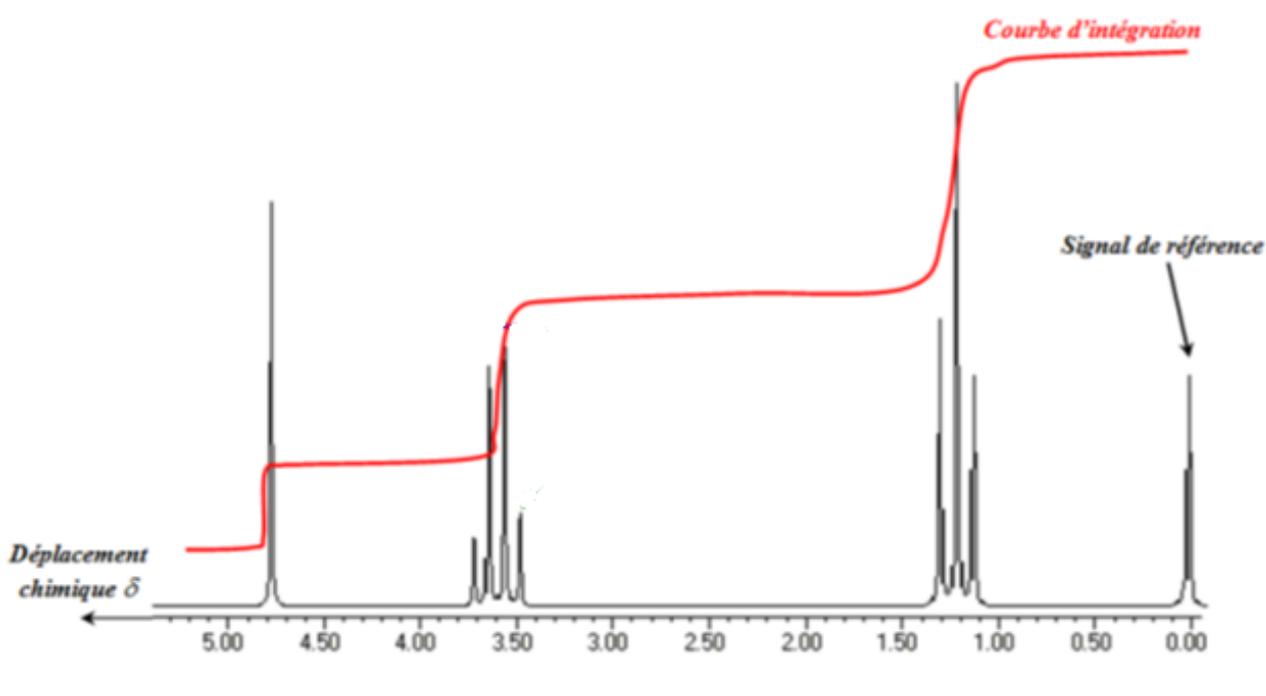


Spectres RMN

➤ Spectre RMN A ↓



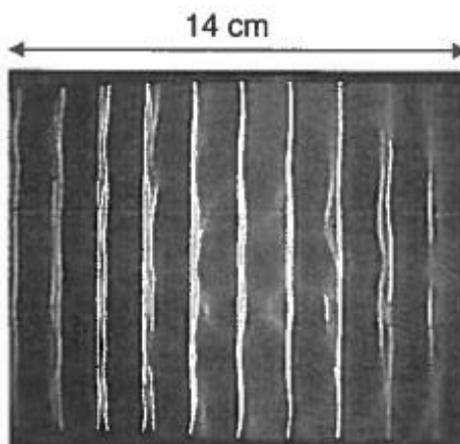
➤ Spectre RMN B ↓



II. Surfer sur la vague

DOCUMENTS

Doc. 1 : Simulation de la houle au laboratoire avec une cuve à ondes de longueur $L = 14$ cm.



Doc. 2 : Vitesse de propagation des ondes à la surface de l'eau.

- Cas des ondes dites « courtes » (en eau profonde) :

La longueur d'onde λ est faible devant la profondeur h de l'océan ($\lambda < 0,5 h$) $\rightarrow v = \sqrt{\frac{g \times \lambda}{2\pi}}$

- Cas des ondes dites « longues » (eau peu profonde) :

La longueur d'onde λ est très grande devant la profondeur de l'océan ($\lambda > 10h$) $\rightarrow v = \sqrt{g \times h}$ où g est l'intensité du champ de pesanteur terrestre.

D'après <http://ifremer.fr/>

Doc. 3 : Déferlement des vagues sur la côte

- En arrivant près de la côte, la houle atteint des eaux peu profondes. Dès que la profondeur est inférieure à la moitié de la longueur d'onde, les particules d'eau sont freinées par frottement avec le sol. La houle est alors ralentie et sa longueur d'onde diminue. Ces modifications des caractéristiques de l'onde s'accompagnent d'une augmentation d'amplitude. La période est la seule propriété de l'onde qui ne change pas à l'approche de la côte.
- Ainsi en arrivant près du rivage, la vitesse des particules sur la crête est plus importante que celle des particules dans le creux de l'onde, et lorsque la crête n'est plus en équilibre, la vague déferle.

D'après <http://ifremer.fr/>

Doc. 4 : Prévisions maritimes.

GFS 21.06.2012 00 UTC	Je	Je	Je	Je	Je	Je	Ve	Ve	Ve	Ve	Ve	Ve	Sa	Sa	Sa	Sa	Sa	Sa
	21 05h	21 08h	21 11h	21 14h	21 17h	21 20h	22 05h	22 08h	22 11h	22 14h	22 17h	22 20h	23 05h	23 08h	23 11h	23 14h	23 17h	23 20h
Vitesse du vent (noeuds)	4	7	16	23	21	21	17	15	15	15	15	12	10	10	10	13	14	15
Rafales (noeuds)	5	10	25	28	28	28	23	21	18	19	18	15	13	13	12	15	18	21
Direction du vent	↗	↑	↑	↗	↗	↗	↗	→	→	→	→	→	↗	↗	↗	↗	↗	↗
Vagues (m)	0.7	0.7	0.9	1.3	1.7	2.1	2.6	2.6	2.6	2.4	2.3	2.2	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3
Période des vagues (s)	6	7	4	6	6	6	7	8	8	8	8	8	8	7	7	7	7	7
Direction des vagues	→	→	↗	↗	↗	↗	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
*Température (°C)	13	14	14	14	15	14	14	14	15	15	15	14	13	14	15	16	16	15

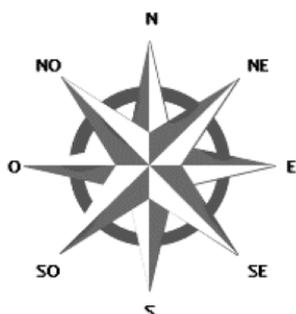


Tableau des marées – Juin 2012

Jour	Pleine mer (h : min)	Basse mer (h : min)
Jeudi 21 juin	06 :54 19 :08	00 :58 13 :10
Vendredi 22 juin	07 :31 19 :44	01 :34 13 :46
Samedi 23 juin	08 :08 20 :22	02 :10 14 :24
Dimanche 24 juin	08 :47 21 :02	02 :49 15 :04

D'après <http://www.windguru.cz/fr/>

III. **Non - Spécialistes seulement** : L'eau de Dakin

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration c (μmol.L ⁻¹)	100	80	60	40	20
absorbance A	0,231	0,179	0,131	0,089	0,043

Échelle des abscisses : 1 cm pour 10 μmol.L⁻¹

Échelle des ordonnées : 1 cm pour 0,02

