

Correction du devoir surveillé de chimie n°3

Problème 1 : dosage de l'acide salicylique dans les feuilles de blé

1. Fe : $4s^2 3d^6$ 4^{ème} période ; 6^{ème} colonne du bloc d

2. $Fe^{3+}(aq) + 3HO^-(aq) = Fe(OH)_3(s)$

3. À la limite d'apparition du précipité $Fe(OH)_3(s)$:

$$K^0 = \frac{1}{K_S(Fe(OH)_3)} = Q_{r,eq} = \frac{(C^0)^4}{[Fe^{3+}]_{eq} \times [HO^-]_{eq}^3} \text{ avec } [Fe^{3+}]_{eq} = C_{Fe} \text{ et existence d'un grain de solide.}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K_S(Fe(OH)_3)} = \frac{(C^0)^4}{C_{Fe} \times [HO^-]_{eq}^3} = \frac{(C^0)^4 \times [H_3O^+]_{eq}^3}{C_{Fe} \times K_e^3} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^3}{C_{Fe} \times (C^0)^2 \times K_e^3} = \frac{(10^{-pH})^3 \times C^0}{C_{Fe} \times K_e^3}$$

$$\Rightarrow 10^{-pH} = \left(\frac{K_e^3 \times C_{Fe}}{K_S(Fe(OH)_3) \times C^0} \right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow pH = -\frac{1}{3} \times \log \left(\frac{K_e^3 \times C_{Fe}}{K_S(Fe(OH)_3) \times C^0} \right) \quad \text{AN : pH} = 1,9$$

Pour réaliser le dosage et éviter la formation de $Fe(OH)_3(s)$, il faut donc se placer à un pH strictement inférieur à 1,9.

4. (1) $AH_2(aq) + H_2O = AH^-(aq) + H_3O^+(aq)$

(2) $Fe^{3+}(aq) + AH^-(aq) = [Fe(AH)]^{2+}(aq)$

(1)+(2) : $Fe^{3+}(aq) + AH_2(aq) + H_2O(l) = [Fe(AH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$

5. $n_{Fe^{3+}} = 2,0 \times 10^{-3} \times 0,1 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$n_{AH_2} = 10,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

La formation du complexe étant supposé quantitative, et l'acide salicylique étant introduit en défaut, la quantité de matière de complexe formé sera égale à la quantité d'acide salicylique initialement en présent dans la solution.

6. Le dosage a pour objectif de quantifier le seul complexe formé. Or le dosage choisi est un suivi par spectrophotométrie dans le visible. Il faut donc s'assurer que les autres espèces intervenant dans la réaction de formation du complexe n'interfèrent pas. On réalise alors un blanc avec la solution R, de couleur jaune, afin de s'affranchir de l'absorption résiduelle de cette solution à la longueur d'onde de travail choisie (on admet que l'absorbance de l'acide salicylique à cette longueur d'onde est négligeable)

7. Le maximum d'absorption est pour $\lambda_{travail} = 535 \text{ nm}$, soit dans le vert. En nous aidant du cercle chromatique, le complexe est donc de couleur complémentaire, magenta (autour de 400 nm).

8. On choisit de se placer au maximum d'absorption car l'incertitude sur l'absorbance liée à l'incertitude sur la longueur d'onde est la plus faible.

9. Comme le montre la table 1, les valeurs d'incidence de la maladie enregistrées aux trois périodes (10, 20 et 30 jours après l'inoculation) en cas de traitement à l'acide salicylique ont montré que la rouille noire était significativement plus faible qu'avec de l'eau. De plus cette valeur d'incidence reste constante après 20 jours ce qui n'est pas le cas pour le traitement à l'eau. Sachant que les plants AS simulent des plants ayant déjà été infectés, cela prouve donc que les plants AS ont développé une résistance à la maladie.

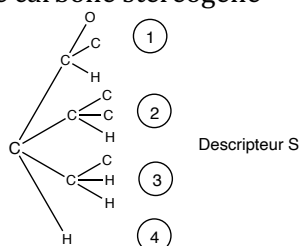
$$10. [AH_2] = \frac{A}{0,0114}$$

Nombre de jours d'incubation	10 jours	20 jours	30 jours
$[AH_2] (mg \cdot L^{-1})$	22,4	27,9	29,5

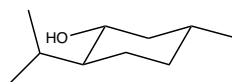
11. La concentration en masse en acide salicylique dans les plants sains (traités à l'eau) évolue de 10,8 à 12,8 mg/L, soit 2,0 mg/L d'acide salicylique produit sur une période allant de 10 à 20 jours d'incubation ; celle simulant les plants ayant subi une première infection, varie sur la même période de 22,4 à 29,5 mg/L, soit 7,5 mg/L d'acide salicylique produit sur la même période. Une première infection par la maladie permet donc à la plante de produire plus d'acide salicylique pour se protéger.

Problème 2 : utilisation du menthol en chimie organique

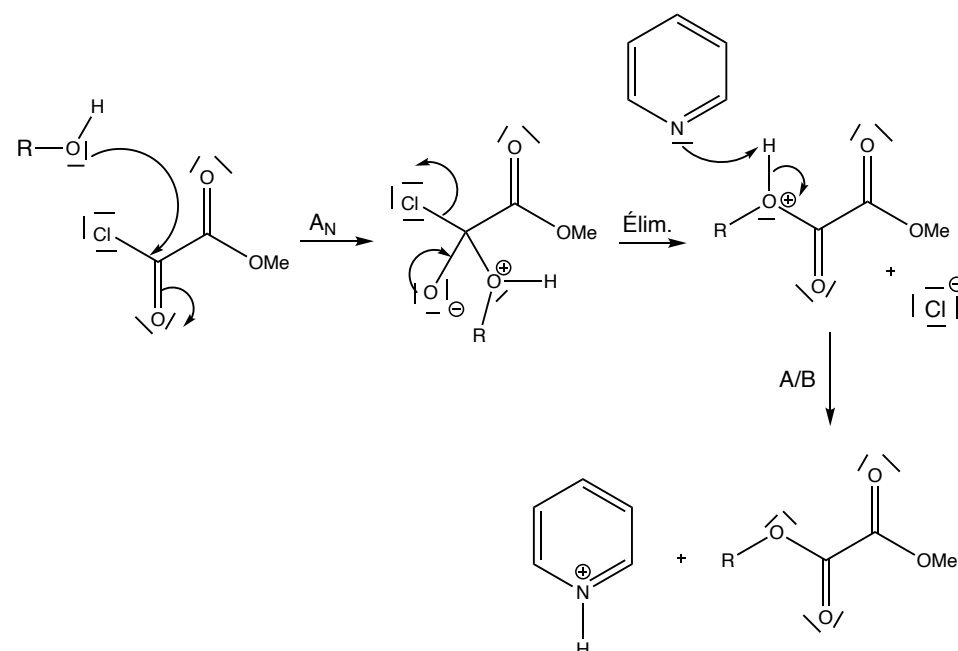
1. Descripteur stéréochimique de l'atome de carbone stéréogène



2. Il y a 3 atomes de carbone stéréogènes donc $2^3 = 8$ stéréoisomères du (-)-menthol exactement, y-compris celui représenté.
3. Le (-)-menthol en perspective chaise.

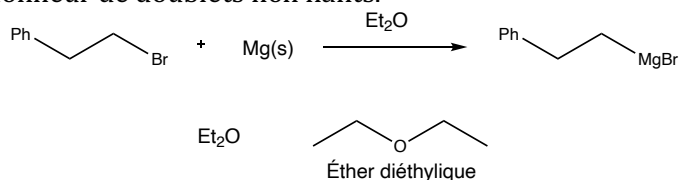


4. Mécanisme de la transformation $\mathbf{M} + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$.



Le diester **B** réagit alors avec un seul équivalent de l'organomagnésien **C** pour conduire à l' α -cétoester **D**.

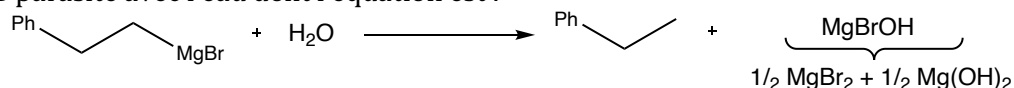
5. L'éther diéthylique ou éthoxyéthane est un solvant approprié pour une synthèse magnésienne car il est polaire, aprotique et donneur de doublets non liants.



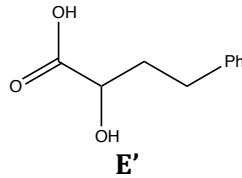
6. Obtention d'un milieu anhydre :

- Verrerie et magnésium en copeaux séchés à l'étuve ;
- Solvant conservé sur tamis moléculaire ;
- Réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium CaCl_2 .

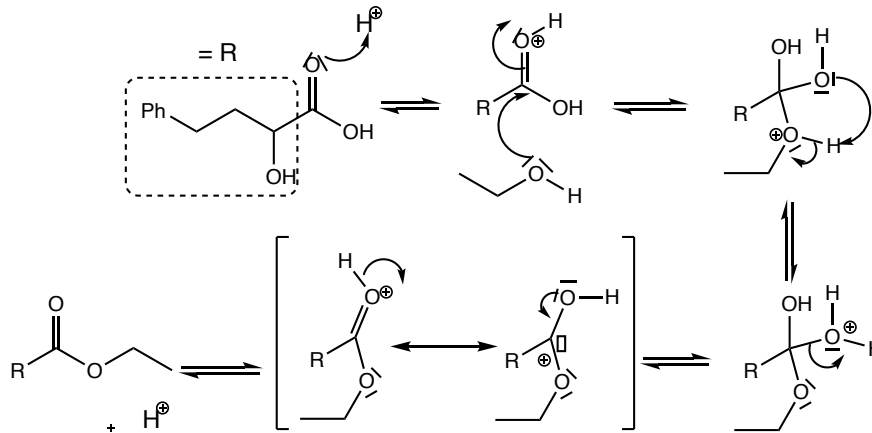
Réaction A/B parasite avec l'eau dont l'équation est :



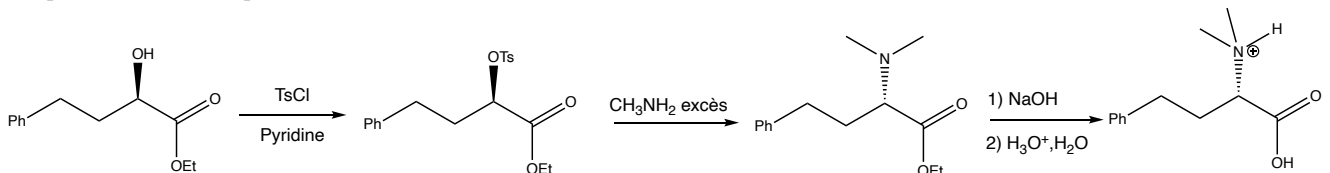
7. Utilisation du réducteur NaBH_4 puis hydrolyse acide.
8. Structure du produit intermédiaire **E'** obtenu après saponification.



9. Estérification de Fisher



10. Préparation de G à partir de F.



Problème 3 : élimination de calculs rénaux

À pH = 7,4, les espèces Cit^{3-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ prédominent.
Écriture de la réaction prépondérante :

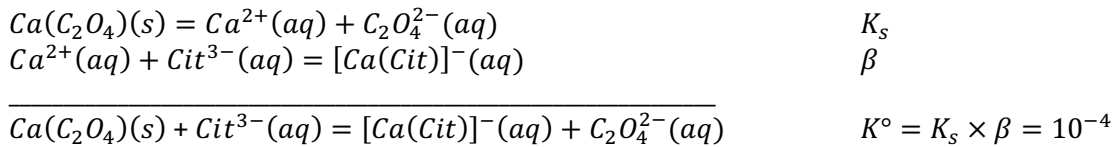
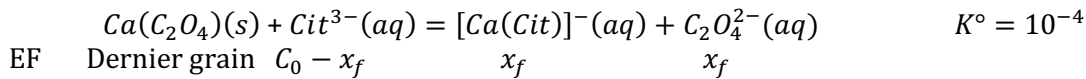


Tableau descriptif de la composition à l'EF



L'existence d'un dernier grain de solide rend possible l'application de la relation de Guldberg et Waage.

D'après la relation de Guldberg et Waage : $Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{x_f^2}{(C_0 - x_f) \times C^\circ} \Leftrightarrow C_0 = \frac{x_f^2}{K^\circ C^\circ} + x_f$

AN

$$C_0 = \frac{(1,00 \times 10^{-3})^2}{10^{-4}} + 1,00 \times 10^{-3} = 0,0110 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cit}^{3-}]_f = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \beta = \frac{[\text{Ca}(\text{Cit})]_e C^\circ}{[\text{Ca}^{2+}]_e [\text{Cit}^{3-}]_e} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_e = \frac{[\text{Ca}(\text{Cit})]_e C^\circ}{\beta [\text{Cit}^{3-}]_e}$$

$$\text{AN} \quad [\text{Ca}^{2+}]_e = 2,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} < \frac{[\text{Ca}(\text{Cit})]_e}{10}$$

La quasi-totalité du calcium est complexée par les ions citrate.

$$① \quad m = m_e + eV$$

② système de masse m = réf terrestre supposé galiléen

$$\text{BDF: } \vec{P}, \vec{R} \perp (ox) \quad \vec{T} = -k(l-l_0)\vec{u}_x = -k(x-l_0)\vec{u}_x$$

$$\vec{f} = -2\vec{v} = -2\dot{x}\vec{u}_x$$

$$\text{PFD: } m\vec{a} = \sum \vec{F}_{ext}$$

$$\text{projection sur } (ox): m\ddot{x} = -k(x-l_0) - 2\dot{x}$$

$$\Rightarrow m\ddot{x} + 2\dot{x} + kx = kl_0$$

③ $X = x - l_0$ donc $\dot{X} = \dot{x}$ et $\ddot{X} = \ddot{x}$ l'équation devient:

$$m\ddot{X} + 2\dot{X} + k(X+l_0) = kl_0$$

$$\text{soit } m\ddot{X} + 2\dot{X} + kX = 0$$

$$④ \quad \text{posons } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{et } \frac{\omega_0}{Q} = \frac{2}{m} \quad \text{donc } Q = \frac{\sqrt{km}}{2}$$

$$\text{l'équation devient: } \ddot{X} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{X} + \omega_0^2 X = 0$$

$$⑤ \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m} = \frac{k}{m_e + eV} = \left(\frac{2\pi}{T_0}\right)^2$$

$$\text{donc } kT_0^2 = (m_e + eV)4\pi^2 = 4\pi^2 m_e + 4\pi^2 V e$$

$$\text{donc } e = \frac{kT_0^2 - 4\pi^2 m_e}{4\pi^2 V} = \boxed{\frac{k}{4\pi^2 V} T_0^2 - \frac{m_e}{V} = e}$$

$$\text{donc } e = AT_0^2 - B \quad \text{avec } \boxed{A = \frac{k}{4\pi^2 V}} \quad \text{et } \boxed{B = \frac{m_e}{V}}$$

$$⑥ \quad [A] = \frac{[k]}{[V]} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \text{m}^{-3} = \text{kg} \text{m} \text{s}^{-2} \text{m}^{-1} \text{m}^{-3} = \text{kg} \text{s}^{-2} \text{m}^{-3}$$

$$[B] = \frac{[m_e]}{[V]} = \text{kg} \text{m}^{-3}$$

$$⑦ \quad m\vec{a} = \sum \vec{F}_{ext}$$

$$\Rightarrow m\ddot{X} = -kX - 2\dot{X} + F_{ex} \cos(\omega t)$$

$$\Rightarrow \ddot{X} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{X} + \omega_0^2 X = \frac{F_{ex}}{m} \cos \omega t \quad (1)$$

$$⑧ \quad \text{posons } \underline{X} = X_m e^{j(\omega t + \phi)} = \underbrace{X_m e^{j\phi}}_{\underline{X}_m} e^{j\omega t}$$

$$\text{donc } \underline{\dot{X}} = j\omega \underline{X} \quad \text{et} \quad \underline{\ddot{X}} = (j\omega)^2 \underline{X} = -\omega^2 \underline{X}$$

En complexe, l'équation (1) devient:

$$-\omega^2 \underline{X} + j\frac{\omega_0 \omega}{Q} \underline{X} + \omega_0^2 \underline{X} = \frac{F_{ex}}{m} e^{j\omega t}$$

$$\Rightarrow \underline{X}_m e^{j\omega t} \left[\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega_0 \omega}{Q} \right] = \frac{F_{ex}}{m} e^{j\omega t}$$

$$\text{donc } \underline{X}_m = \frac{F_{ex}/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega_0 \omega}{Q}} \quad \text{donc } X_m = \frac{F_{ex}/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega}{Q}\right)^2}}$$

$$\text{en posant } x = \frac{\omega}{\omega_0}, X_m = \frac{F_{ex}/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_0^2 x^2)^2 + \frac{\omega_0^4 x^2}{Q^2}}} = \frac{F_{ex}/m \omega_0^2}{\sqrt{(1-x^2)^2 + \left(\frac{x}{Q}\right)^2}}$$

$$\text{on retrouve bien l'expression proposée avec } \boxed{C = \frac{F_{ex}}{m \omega_0^2}}$$

$$⑨ \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} X_m = \frac{F_{ex}}{m \omega_0^2} \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow +\infty} X_m = 0$$

$$\text{pour } \boxed{Q > \frac{1}{\sqrt{2}}}, \text{ on observe un phénomène}$$

$$\text{de résonance pour } \boxed{\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}} \quad \text{voir cours pour la démo}$$

⑩ si $Q \gg 4$, $\omega_r \approx \omega_0$. Donc le système entre en résonance pour une pulsation proche de ω_0 . Cela résulte d'avoir 1 facteur de qualité très grand.

$$⑪ \quad e_1 = AT_1^2 - B \quad \text{et} \quad e_2 = AT_2^2 - B$$

$$\text{soit } e_1 - e_2 = A(T_1^2 - T_2^2) \Rightarrow \boxed{A = \frac{e_1 - e_2}{T_1^2 - T_2^2}}$$

$$\text{donc } B = AT_1^2 - e_1 = \frac{e_1 - e_2}{T_1^2 - T_2^2} T_1^2 - e_1 = \boxed{\frac{e_1 T_2^2 - e_2 T_1^2}{T_1^2 - T_2^2} = B}$$

$$⑫ \quad \text{A.N. } A = 2,216 \cdot 10^3 \text{ usi} \quad B = 1109 \text{ usi}$$

$$⑬ \quad \text{La résonance est observée pour } f = 1029,5 \text{ Hz} \approx f_0$$

$$\text{Or } e = AT_0^2 - B = A \frac{1}{f_0^2} - B$$

$$\text{A.N. } e = \frac{2,216 \cdot 10^3}{(1029,5)^2} - 1109 = 981,82 \text{ kg m}^{-3}$$

⑭ D'après le tableau fourni, le titre alcoolique volumique est de 12,5°.

Correction du DS 3 : Physique

Problème 2 : l'autocuiseur

1 - Premier modèle

Dans un premier temps, on suppose que toute la puissance thermique P_{th} est transférée à l'autocuiseur et à l'eau.

1. La température initiale T_i de l'eau et de l'autocuiseur vaut 20°C .
2. On applique le premier principe au système fermé $\{eau + autocuiseur\}$ macroscopiquement au repos :

$$\Delta U = W + Q$$

La transformation est isochore donc $W = 0$, le transfert thermique est lié à la plaque chauffante et on peut exprimer la variation d'énergie interne à l'aide de la température :

$$\Delta U_{eau} + \Delta U_{autocuiseur} = P_{th}\Delta t$$

$$\Leftrightarrow m_e c_e (T_f - T_i) + C_a (T_f - T_i) = P_{th}\Delta t$$

$$\Delta t = \frac{(m_e c_e + C_a)(T_f - T_i)}{P_{th}}$$

3. On réalise l'application numérique :

$$\Delta t = \frac{(1 \times 4,18 \cdot 10^3 + 1,23 \cdot 10^3) \times (100 - 20)}{1,5 \cdot 10^3} = 289 \text{ s}$$

La durée est inférieure à celle observée sur le graphique (de l'ordre de 350 s). On a négligé les pertes thermiques et on n'a pas pris en compte le changement d'état de l'eau, ce qui peut justifier cet écart.

2 - Second modèle

Dans un second temps, on tient compte des pertes thermiques de l'autocuiseur vers son environnement au cours du temps sous la forme d'une puissance thermique de fuite :

$$P_f(t) = K(T_{ex} - T(t)) \text{ où } K \text{ et } T_{ex} \text{ sont des constantes.}$$

4. On effectue un bilan thermique sur le système macroscopiquement au repos $\{eau + autocuiseur\}$ pendant l'intervalle de temps dt en appliquant le premier principe en système fermé (version infinitésimale) :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

La transformation est toujours isochore donc $\delta W = 0$ et on peut exprimer de nouveau δQ à l'aide des puissances thermiques et dU à l'aide de la température :

$$(m_e c_e + C_a)dT = P_{th}dt + P_f dt = P_{th}dt + \underbrace{K(T_{ex} - T(t))}_{<0 \text{ donc perdue}} dt$$

$$\Leftrightarrow (m_e c_e + C_a) \frac{dT}{dt} = P_{th} + K(T_{ex} - T(t))$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{K}{(m_e c_e + C_a)} (T(t) - T_{ex}) = \frac{P_{th}}{(m_e c_e + C_a)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau} \cdot (T - T_{ex}) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{P_{th}}{K}$$

On trouve donc l'équation différentielle demandée avec :

$$\tau = \frac{m_e c_e + C_a}{K}$$

5. La solution homogène est de la forme $T_h(t) = B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$

La solution particulière est telle que : $\frac{1}{\tau}(T_p(t) - T_{ex}) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{P_{th}}{K} \Leftrightarrow T_p(t) = \frac{P_{th}}{K} + T_{ex} = A$

On détermine B à partir des conditions initiales :

$$T(0) = A + B = T_i = T_{ex} \Leftrightarrow B = T_{ex} - A = T_{ex} - \frac{P_{th}}{K} - T_{ex} = -\frac{P_{th}}{K}$$

La solution complète de l'équation différentielle est donc :

$$T(t) = \frac{P_{th}}{K} + T_{ex} - \frac{P_{th}}{K} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = T_{ex} + \frac{P_{th}}{K} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

6. D'après la figure 7, la durée $\Delta t' = 325 \text{ s}$ est nécessaire pour atteindre la température $T_f = 100^\circ\text{C}$. On trouve une durée supérieure à Δt , ce qui est cohérent car on a rajouté la prise en compte des pertes thermiques. Le résultat est toujours un peu inférieur à la durée mesurée sur la figure 6, probablement parce qu'on n'a pas pris en compte la vaporisation partielle de l'eau.