



L'utilisation d'une calculatrice est autorisée.

Ce sujet ne nécessite pas de feuille de papier millimétré.

Ce sujet comporte un exercice de physique et chimie, un exercice de physique et un exercice de chimie.

Le candidat doit traiter les trois exercices qui sont indépendants les uns des autres.

Exercice 1 : Analyser les émissions d'un pot d'échappement (8 points)

Pour analyser les gaz d'échappement d'une voiture et vérifier son bon fonctionnement, les garagistes utilisent un spectroscope infrarouge. Ils détectent ainsi la présence de monoxyde de carbone CO, gaz inodore et dangereux, signe d'une combustion incomplète du carburant.

De la même façon qu'on peut caractériser des atomes à partir de leur spectre d'absorption dans le domaine visible, on peut identifier des molécules de gaz comme le chlorure d'hydrogène et le monoxyde de carbone par leur spectre d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Pour certaines fréquences, les radiations infrarouges sont absorbées : on obtient des « pics d'absorption » dont les fréquences sont caractéristiques des liaisons covalentes dans la molécule.

L'étude de la molécule de monoxyde de carbone CO étant complexe, on étudie en première approche une molécule dont le comportement est voisin : la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.

I. La molécule de chlorure d'hydrogène HCl

Le spectre infrarouge du chlorure d'hydrogène HCl est représenté ci-contre ; les pics correspondent aux vibrations de la liaison H-Cl (voir **figure 1**).

Cette liaison entre H et Cl est modélisée par un ressort à spires non jointives suivant un

axe de vecteur unitaire \vec{e}_x (voir **figure 2**).

L'atome de chlore est considéré comme fixe dans le référentiel terrestre, on étudie le mouvement de l'atome d'hydrogène H.

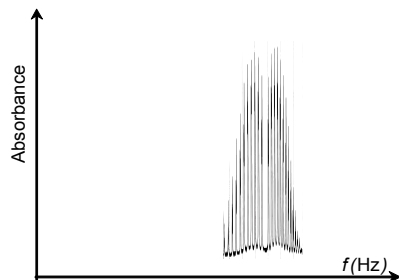


Figure 1. Spectre infrarouge du chlorure d'hydrogène HCl

Ce système est modélisé par un objet de masse m , de centre d'inertie G, relié à une extrémité d'un ressort de raideur k , de masse négligeable ; la seconde extrémité du ressort est fixe.

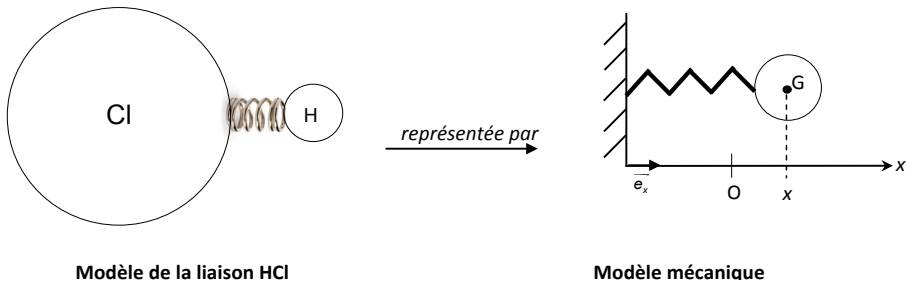


Figure 2. Modélisation de la molécule HCl

On ne considère que la force de rappel agissant sur l'objet de masse m . À l'équilibre, la position du centre d'inertie G est à l'abscisse $x = 0$.

- On donne l'expression de la force de rappel \vec{F} du ressort en fonction de la constante de raideur k , de l'élongation x et du vecteur \vec{e}_x : $\vec{F} = -k \cdot x \cdot \vec{e}_x$.

Reproduire le schéma du modèle mécanique de la **figure 2** sur votre copie et y dessiner cette force. Justifier le signe négatif dans l'expression précédente.

- La masse du ressort étant négligeable devant m , montrer que l'équation différentielle qui régit le mouvement du centre d'inertie G suivant l'axe (Ox) est :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0.$$

- En considérant que $x(t) = X_M \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T_0}\right)$ est solution de l'équation différentielle, où X_M est une constante positive, montrer que l'expression de la période propre

$$\text{du système oscillant } T_0 \text{ est } T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

- Montrer que l'expression de la constante de raideur k en fonction de la fréquence propre f_0 s'écrit : $k = 4\pi^2 \cdot m \cdot f_0^2$ (**relation 1**).
- On définit l'énergie mécanique totale E_m du système comme la somme de l'énergie potentielle élastique E_{pe} et de l'énergie cinétique E_c . L'énergie potentielle élastique est nulle pour $x = 0$.

Donner l'expression générale de E_m en fonction de k , x , m et de la vitesse v du centre d'inertie G.

- Établir l'expression de l'énergie mécanique du système lorsque l'élongation est maximale.
- En appliquant le principe de conservation de l'énergie du système, montrer qu'à tout instant $E_m = 2\pi^2 \cdot m \cdot f_0^2 \cdot X_M^2$ (**relation 2**).

II. Caractéristiques de la liaison H-Cl

Un rayonnement électromagnétique de fréquence f permet de produire des oscillations forcées de la liaison H-Cl. On fait varier cette fréquence de manière à provoquer un phénomène de résonance, ce qui permet de déterminer la valeur de la fréquence propre f_0 de la liaison H-Cl.

Données :

- masse d'un noyau d'hydrogène : $m(\text{H}) = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
- fréquence propre de vibration de la liaison H-Cl : $f_0 = 8,7 \times 10^{13} \text{ Hz}$.

- Quelle fréquence f doit avoir le rayonnement électromagnétique pour que la liaison H-Cl oscille à sa fréquence de résonance f_0 ?
- À partir de la **relation 1**, calculer la constante de raideur k du ressort modélisant la liaison H-Cl.
- On suppose que l'absorption d'un rayonnement de fréquence f_0 donne une énergie mécanique $E_m = 6,62 \times 10^{-34} \times f_0$ (**relation 3**) à la molécule initialement au repos.

À l'aide **des relations 2 et 3**, exprimer X_M en fonction de m et f_0 .
Calculer sa valeur.

- Le modèle utilisé reste valide si l'élongation maximale X_M ne dépasse pas 10% de la longueur de la liaison H-Cl qui vaut environ $1,6 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Cette condition est-elle respectée ? Justifier.

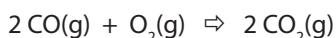
III. Détection et oxydation du monoxyde de carbone

- Les **figures 3 et 4** en fin d'exercice **page 24** donnent des spectres de l'absorbance des gaz d'échappement pour deux voitures (A) et (B) moteur chaud. La voiture (A) date de 1942, la voiture (B) de 2002. On précise que l'absorbance des différents gaz est proportionnelle à leur concentration.
 - Sachant qu'en 2002 les normes en émissions de CO étaient plus strictes qu'en 1942 et que les deux voitures respectent les normes de leur époque, indiquer la figure qui correspond à la voiture B. Justifier.
 - Expliquer, d'après l'une des **figures 3 et 4**, en quoi la composition des gaz d'échappement de la voiture de 2002 permet de dire que la combustion du carburant est complète.

2. Dans un premier temps, les progrès en termes d'émissions furent obtenus grâce aux pots catalytiques. Sur une voiture récente, on cherche à connaître les conditions optimales d'utilisation d'un pot catalytique. Les figures 5 et 6 en fin d'exercice page 24 représentent les spectres de l'absorbance des émissions de la même voiture obtenus moteur froid et moteur chaud.

Que peut-on en déduire sur l'efficacité du pot catalytique ?

3. On s'intéresse à la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en présence de catalyseur qui a lieu dans le pot catalytique. L'équation de cette réaction s'écrit :



Dans un flacon de volume V , on introduit les quantités de matière suivantes : $n_0(\text{CO})$ la quantité de matière initiale de CO, $n_0(\text{O}_2)$ celle de dioxygène et $n_0(\text{CO}_2)$ celle de dioxyde de carbone.

3. 1. Définir un catalyseur.
3. 2. Donner une méthode physique permettant de suivre cette réaction.
3. 3. Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système **DE L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, en respectant les notations ci-dessus.
3. 4. Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de $n_0(\text{CO})$ et de $n(\text{CO})$ quantité de matière à la date t de monoxyde de carbone.
3. 5. Comment évolue la quantité de matière $n(\text{CO})$ en fonction du temps ? En déduire l'évolution de la vitesse de réaction.

Figure 3. Spectre d'absorption des gaz d'échappement d'une des voitures.

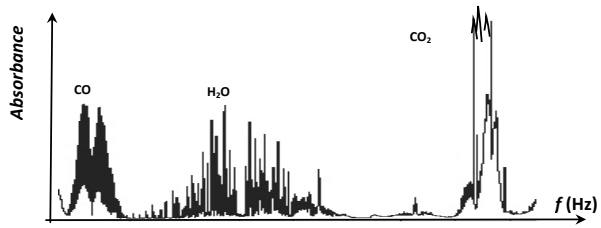


Figure 4. Spectre d'absorption des gaz d'échappement de l'autre voiture.

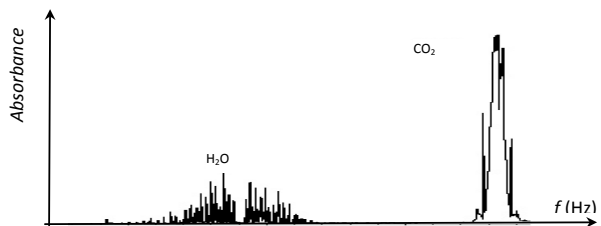


Figure 5. Spectre d'absorption au démarrage moteur froid (voiture équipée d'un pot catalytique).

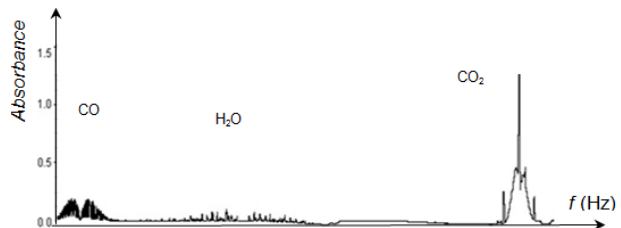
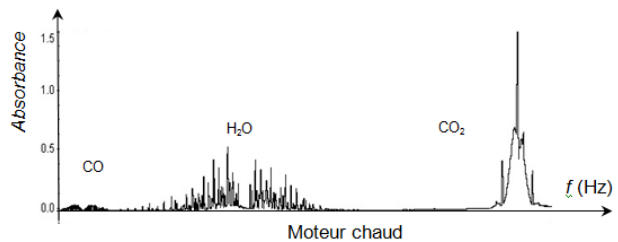


Figure 6. Spectre d'absorption obtenu moteur chaud (voiture équipée d'un pot catalytique).



Exercice 2 : Contrôle de la pression des pneus = sécurité ! (6 points)

Les pneus sous-gonflés et mal entretenus s'usent plus vite. Ils entraînent une consommation plus importante de carburant et augmentent le risque d'accident dû à leur éclatement.

Le contrôle nécessaire de la pression peut se faire maintenant grâce à des capteurs fixés à l'intérieur des pneus.

Certains capteurs de pression comportent entre autres un condensateur qui a la particularité d'avoir une capacité qui varie avec la pression.

Ce type de condensateur, schématisé sur la **figure 7**, est constitué :

- d'une membrane déformable servant de première armature au condensateur ;
- d'une deuxième armature fixe posée sur un bloc en verre incassable.

Lorsque la pression de l'air comprimé dans le pneu varie, la distance entre les deux armatures du condensateur change, ce qui modifie la valeur de la capacité du condensateur.

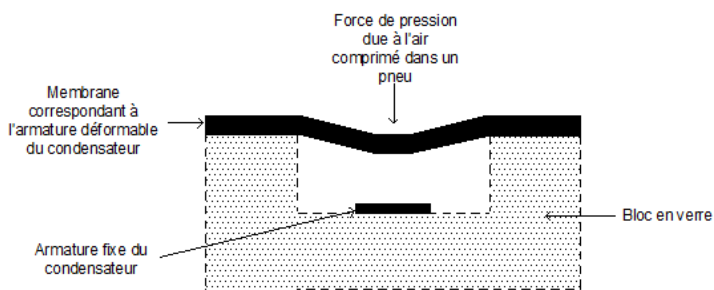


Figure 7

Dans cet exercice on étudie le principe de fonctionnement d'un capteur de pression utilisé dans certains camions.

I. Caractéristiques du condensateur de capacité variable

On étudie dans cette partie la variation de la capacité du condensateur en fonction de la pression de l'air comprimé mis en contact avec l'armature déformable.

L'expérience réalisée en laboratoire est schématisée sur la **figure 8**.

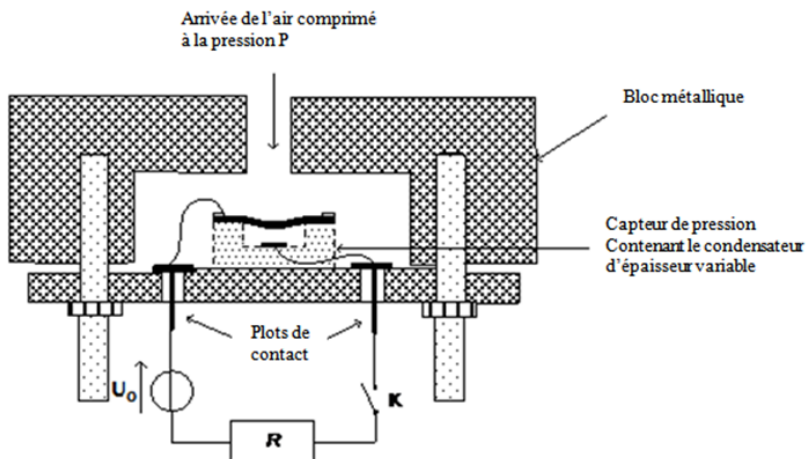


Figure 8

Le condensateur de capacité variable est alors intégré à un circuit électrique comportant un générateur de tension continue $U_0 = 10 \text{ V}$, un conducteur ohmique de résistance $R = 100 \text{ k}\Omega$ et un interrupteur.

Le circuit électrique équivalent est schématisé sur la **figure 9**.

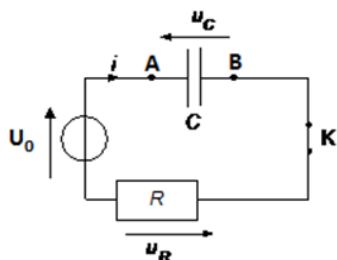


Figure 9

À $t_0 = 0 \text{ s}$, instant de fermeture de l'interrupteur K, la charge du condensateur est nulle.

A. Étude théorique.

1. Indiquer en justifiant les signes des charges des armatures A et B sur **L'ANNEXE PAGE 12 À RENDRE AVEC LA COPIE**.
2. Représenter en justifiant le vecteur champ électrique \vec{E} entre les armatures A et B sur **L'ANNEXE PAGE 12 À RENDRE AVEC LA COPIE**.

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

B. Courbe d'étalonnage

LA FIGURE A2 DE L'ANNEXE EN PAGE 13 représente l'évolution de la tension u_c aux bornes du condensateur en fonction du temps pour différentes valeurs de la pression p de l'air comprimé arrivant sur la membrane.

1. En utilisant LA FIGURE A2 DE L'ANNEXE PAGE 13 À RENDRE AVEC LA COPIE, déterminer graphiquement la valeur de la constante de temps τ pour une pression $p = 6$ bars. Expliquer la méthode employée.
2. En déduire la valeur de la capacité C correspondante.

C. Utilisation de la courbe d'étalonnage

Pour un camion de 38 tonnes dont les pneus sont normalement gonflés, la capacité du condensateur est $C_1 = 45$ pF.

À l'aide de la courbe d'étalonnage figure A3 de L'ANNEXE PAGE 13 À RENDRE AVEC LA COPIE, en déduire la valeur de la pression des pneus correspondante.

II. Intégration du condensateur variable dans un circuit électrique contenant une bobine électrique

Dans le capteur de certains camions, le condensateur est associé à une bobine d'inductance L . Grâce à la mesure de la période propre T_0 des oscillations du circuit (L, C) ainsi formé, un dispositif permet au conducteur du camion de contrôler la pression des pneus.

Dans cette partie, on cherche à savoir si les pneus d'un camion de 38 tonnes sont correctement gonflés.

On réalise la décharge du condensateur initialement chargé sous une tension continue de 10 V à travers une bobine de résistance interne négligeable et d'inductance $L = 16$ mH comme indiquée sur la figure 10. L'évolution de la tension u_c aux bornes du condensateur en fonction du temps a été enregistrée à la fermeture de l'interrupteur en position 2, elle est représentée sur la figure 11 ci-dessous.

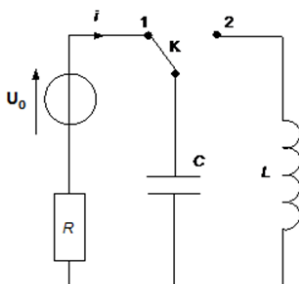


Figure 10

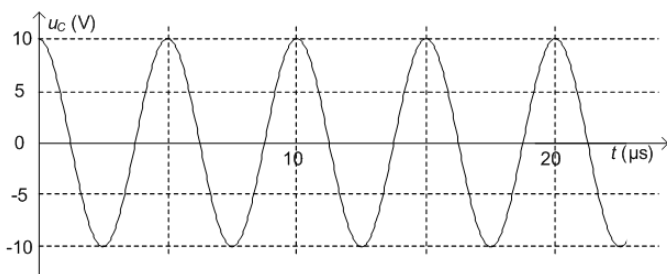


Figure 11. Courbe $u_c = f(t)$ pour le pneu testé

1. Nommer le régime correspondant à l'évolution temporelle de la tension u_c aux bornes du condensateur.
2. Donner l'expression littérale de la période propre T_0 du circuit (L, C).
3. Utiliser la **figure 11** pour déterminer la valeur de T_0 . En déduire la valeur de la capacité notée C_2 du condensateur.
4. En comparant la valeur de C_2 à celle de C_1 donnée dans la partie **C.**, en déduire si les pneus sont sous-gonflés ou sur-gonflés. Justifier.

Exercice 3 : Autour d'un ester (6 points)

On réalise la synthèse d'un ester E en faisant réagir un acide carboxylique AH et l'alcool éthylique.

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

I. Acide carboxylique AH

Données :

- Conductivités molaire ionique à 25°C ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 $\lambda(\text{A}^-) = 5,46$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$.
- Constantes d'acidité de quelques couples acide/base :

Couple acide / base	Constante d'acidité K_A
$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Dans une fiole jaugée de volume 100,0 mL, on introduit une masse m d'un acide carboxylique noté AH (de masse molaire $46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) puis on complète cette fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise. On dispose d'une solution S de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On mesure la conductivité de la solution $\sigma = 170 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

1. Rappeler la définition d'un acide selon Bronstéd.
2. Calculer la masse m de l'acide carboxylique.
3. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation de l'acide AH en présence d'eau et compléter le tableau d'avancement correspondant (L'ANNEXE PAGE 14 À RENDRE AVEC LA COPIE.)
4. Définir le taux d'avancement final τ de la réaction puis calculer sa valeur.
5. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A puis calculer sa valeur.
6. En utilisant le tableau des constantes d'acidité, identifier l'acide carboxylique AH.

II. Alcool éthylique

L'éthanol, ou **alcool éthylique**, est un alcool primaire. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée. L'éthanol est utilisé par l'industrie agroalimentaire, la parfumerie et la pharmacie galénique ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol).

1. Représenter la formule semi-développée de l'éthanol et entourer le groupe caractéristique. Justifier la classe de l'alcool.
2. En utilisant les données spectroscopiques de L'ANNEXE PAGE 14 et les spectres IR A et B de L'ANNEXE PAGE 15, identifier le spectre IR de l'éthanol.
3. En utilisant la courbe d'intégration du spectre RMN de l'éthanol de L'ANNEXE PAGE 16, attribuer les signaux observés (a, b, c) à chaque hydrogène ou groupe d'hydrogènes équivalents de la molécule d'éthanol.
4. Sur le spectre RMN de l'éthanol de L'ANNEXE PAGE 16, le signal situé à 3,6 ppm se présente sous la forme d'un quadruplet. En utilisant la règle de $(n + 1)$ uplets, justifier cette multiplicité en évoquant les nombres d'atomes d'hydrogène voisins.

III. La synthèse de l'ester E

Le **formiate d'éthyle** est l'ester éthylique de l'acide formique. Il est utilisé comme solvant pour dissoudre le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose et différentes résines. Il est également utilisé comme arôme pour des saveurs fruitées. Il est notamment responsable de l'odeur caractéristique du rhum et partiellement de celle des framboises.

On réalise la synthèse d'un ester E en faisant réagir, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, $n = 0,200 \text{ mol}$ d'acide méthanoïque et $n' = 0,350 \text{ mol}$ d'éthanol. En fin de réaction après relargage avec une solution saturée de chlorure de sodium, lavage avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, rinçage à l'eau distillée et séchage, on recueille une quantité d'ester $n_E = 0,128 \text{ mol}$.

La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $K = 4,00$.

1. Donner la formule semi-développée de l'ester obtenu E.
2. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ester E et faire le tableau d'avancement correspondant.
3. Calculer l'avancement x_{max} .
4. Définir le rendement ρ de la synthèse de l'ester E et calculer sa valeur.
5. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des quantités de chacune des espèces et de l'avancement final x_f .
6. Montrer que x_f est solution d'une équation de second degré et en déduire la valeur de x_f .
7. Calculer le rendement théorique $\rho_{\text{thé}}$ de cette synthèse et le comparer au rendement ρ calculé à la question 4.
Expliquer l'écart observé entre ces deux valeurs.

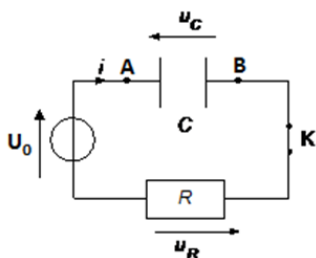
ANNEXE de l'exercice 1

Équation chimique		$2 \text{ CO (g) + O}_2 \text{ (g) } \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$		
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$			
État intermédiaire	x			
État final	x_f			

Tableau A1. Tableau descriptif de l'évolution du système

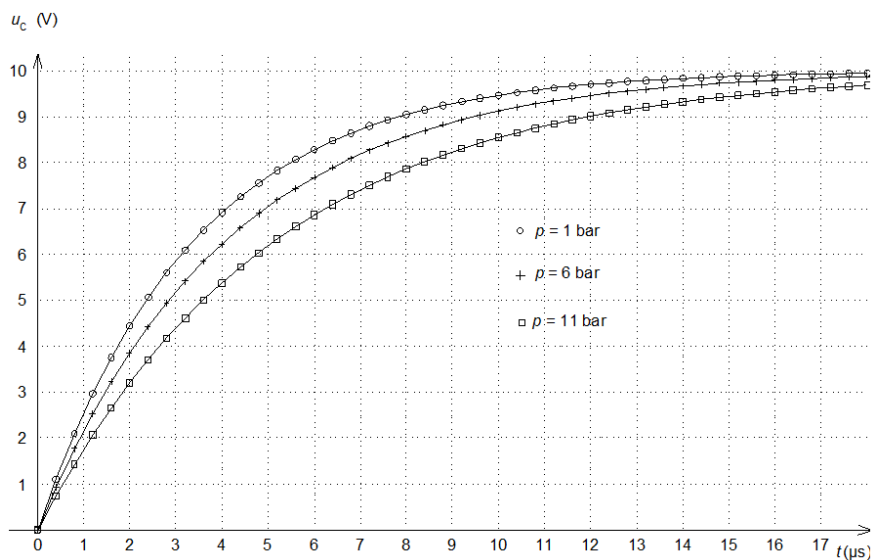
ANNEXE de l'exercice 2

Questions I. A. 1. et I. A. 2.



ANNEXE de l'exercice 2

Question I. B. 1.

Figure A2. Courbes $u_c = f(t)$ pour différentes pressions

ANNEXE de l'exercice 2

Question I. C.

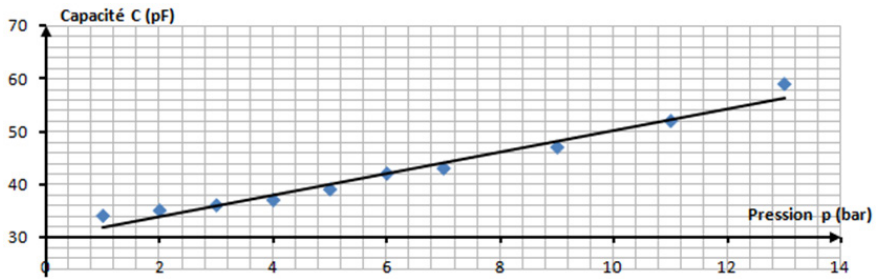


Figure A3. Tracé de la courbe d'étalonnage $C = f(p)$

ANNEXE de l'exercice 3

Question I. 3.

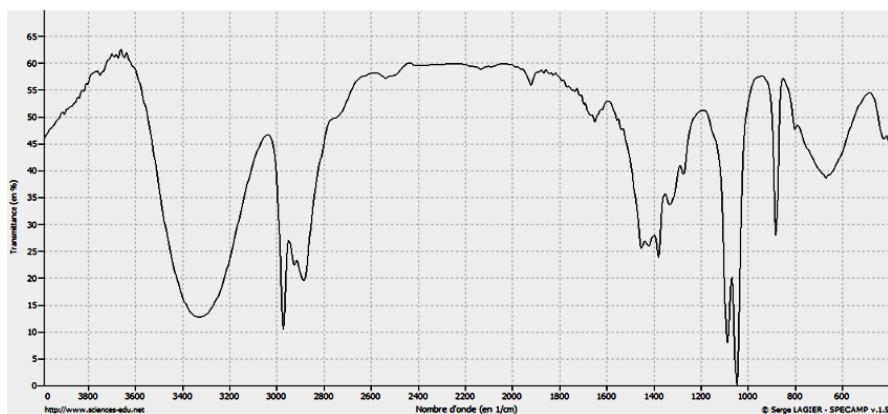
Équation chimique	 + → +			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$				
État intermédiaire	x				
État final	x_f				

ANNEXE de l'exercice 3

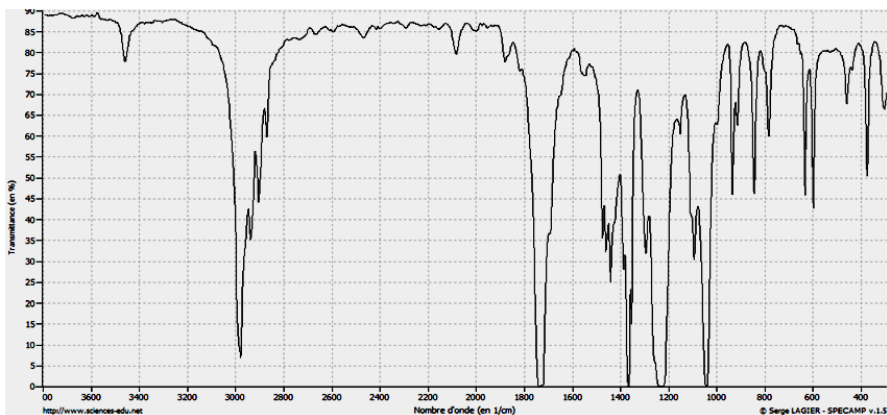
Question II. 2.

Liaison	Nombre d'onde (10^{-4})	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	entre 3500 et 3700 cm^{-1}	Bande fine et moyenne
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison N-H	entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C=O	entre 1700 et 1800 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-H	entre 2900 et 3100 cm^{-1}	Bande moyenne à forte
Liaison C=O des esters	entre 1700 et 1750 cm^{-1}	Bande forte
	entre 1660 et 1740 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C=O des amides	entre 1630 et 1710 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-H de CHO	entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Bande moyenne
Liaison OH des acides carboxyliques	entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C-O des acides carboxyliques	entre 1200 et 1320 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-O des esters	entre 1210 et 1260 cm^{-1}	Bande forte
Liaison NH des amides	entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Deux bande moyennes larges
Liaison NH des amides substituées	entre 3050 et 3400 cm^{-1}	Bande moyenne large

Spectre A



Spectre B



Question II. 3. et II. 4.

