

## Devoir du mardi 29 septembre 2009

### Exercice de chimie : oxydation d'un alcool secondaire (45 minutes, 8 points)

Le propan-2-ol de formule  $C_3H_8O$  est un alcool secondaire qui ne peut être oxydé jusqu'à l'acide carboxylique : son oxydation s'arrête à la cétone qui est ici la propanone  $C_3H_6O$ .

1) Donner la demi-équation correspondante. Indiquer le couple correspondant.

On décide de suivre la cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate  $MnO_4^-(aq)$  (du couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}(aq)$ ). Le protocole est le suivant :

*Dans un bécher, introduire  $V_1 = 50,0$  mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c_1 = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup> puis  $V_2 = 50,0$  mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $c_2 = 2,00$  mol.L<sup>-1</sup>.*

*Prélever  $V_3 = 1,00$  mL de propan-2-ol pur (de densité  $d = 0,810$ ) et à la date  $t = 0$ , ajouter l'alcool au contenu du bécher. Prélever rapidement un volume  $V_p = 10,0$  mL du mélange contenu dans le bécher et l'introduire dans un petit bécher. Renouveler 8 fois cette opération pour préparer 8 petits béchers.*

*À la date  $t_1 = 1,0$  minute, ajouter rapidement au contenu de l'un des béchers environ  $V_{eau} = 40$  mL d'eau glacée. Titrer les ions permanganate restant par une solution très acidifiée de sulfate de fer II de concentration  $c' = 0,500$  mol.L<sup>-1</sup> (réactif titrant :  $Fe^{2+}(aq)$  du couple  $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ ). On note  $v'_E$  le volume équivalent du titrage. Recommencer les opérations précédentes aux différentes dates indiquées dans le tableau n°1 de l'annexe dans lequel on a regroupé les résultats des différents titrages.*

2) Ecrire l'équation de la réaction étudiée entre le propan-2-ol et les ions permanganate. Durant cette réaction, qui oxyde ? Qui est réduit ?

3) Montrer que la quantité initiale du propan-2-ol vaut 13,5 mmol ( $M(H) = 1,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(C) = 12,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(O) = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup>). Déterminer le réactif limitant et montrer que, la transformation étant totale, l'avancement final vaut 2,70 mmol.

4) Mode de suivi cinétique

a) Quelles sont les propriétés que doit posséder une réaction support de titrage ?

b) Qu'appelle-t-on équivalence lors d'un titrage ?

b) Comment peut-on détecter l'équivalence lors du titrage utilisé ?

c) Dresser le tableau d'avancement relatif à la réaction support de titrage. En déduire une relation entre la quantité  $n_{MnO_4^-}(t)$  dosée au temps  $t$  dans un petit bécher,  $c'$  et  $v'_E$  correspondant au petit bécher du temps  $t$ .

5) Avancement

a) Etablir l'expression de  $n_{MnO_4^-}(t)$ , quantité de  $MnO_4^-$  au temps  $t$  dans le milieu réactionnel comme si celui-ci n'avait pas été perturbé par les prélèvements, en fonction de  $n_{MnO_4^-}(t)$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_p$

b) Le tableau d'avancement de la réaction étudiée est donné en annexe (tableau 2). En déduire une expression donnant  $x(t)$  de cette réaction en fonction de  $c'$ ,  $v'_E(t)$ ,  $V_1$ ,  $c_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_p$ . Montrer alors que :

$$x = 5,00 \cdot 10^{-3} - 0,505 v'_E \quad \text{où } x \text{ est en mol et } v'_E \text{ en L.}$$

c) Remplir la troisième ligne du tableau n°1 en annexe et construire le graphique  $x = f(t)$  sur le papier millimétré fourni.

6) Définir puis déterminer le temps de demi-réaction de cette réaction.

7) Avant le dosage, on a ajouté un certain volume  $V_{eau}$  d'eau froide dans chaque bécher. A quoi cela sert-il ? Comment s'appelle cette pratique chimique ? Expliquer notamment pourquoi, dans ce mode de suivi cinétique,  $V_{eau}$  ne doit pas être nécessairement précis.

### Problème de physique : propriétés et utilisation des ondes ultrasonores (70 minutes, 12 points)

#### Partie 1 : quelques propriétés des ondes ultrasonores

##### 1) Propriétés générales

a) Les ondes ultrasonores sont des ondes mécaniques progressives. Que cela signifie-t-il ?

b) Sont-elles transversales ou longitudinales ? Justifier.

##### 2) Célérité dans l'air

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un élève dispose du matériel suivant : un émetteur d'ultrasons E et son alimentation électrique, deux récepteurs d'ultrasons  $R_1$  et  $R_2$ , un oscilloscope, une règle graduée.

Il réalise le montage donné en première page de l'annexe. L'émetteur E génère une onde ultrasonore progressive sinusoïdale qui se propage dans l'air jusqu'aux récepteurs  $R_1$  et  $R_2$ . L'émetteur et les deux récepteurs sont alignés. Le récepteur  $R_1$  est placé au zéro de la règle graduée. Les signaux captés par les récepteurs  $R_1$  et  $R_2$  sont appliqués respectivement sur les voies 1 et 2 d'un oscilloscope pour être visualisés sur l'écran de celui-ci. Lorsque le récepteur  $R_2$  est situé à  $d = 2,8$  cm du récepteur  $R_1$ , on observe l'oscillogramme donné en annexe sur l'écran.

a) Déterminer la fréquence  $f$  de l'onde émise.

On éloigne lentement  $R_2$  de  $R_1$  le long de la règle ; on constate que le signal reçu par  $R_2$  se décale vers la droite ; on continue à éloigner  $R_2$  jusqu'à ce que les signaux reçus par  $R_1$  et  $R_2$  soient à nouveau en phase. Soit  $R'_2$  la nouvelle position occupée par  $R_2$ . On relève la distance  $d'$  séparant désormais  $R_1$  de  $R'_2$  : on lit  $d' = 3,5$  cm.

b) Déduire de ces mesures la valeur de longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde en justifiant.

c) Calculer la célérité des ultrasons dans l'air.

d) Exprimer en fonction de la période  $T$  des ultrasons le retard  $\tau$  du signal reçu par  $R'_2$  par rapport à celui reçu par  $R_2$ .

### 3) Célérité dans l'eau

Dans cette sous-partie, un émetteur produit simultanément des salves d'ondes ultrasonores dans un tube rempli d'eau de mer et dans l'air (voir figure en haut de la deuxième page de l'annexe). À une distance  $d$  de l'émetteur d'ondes ultrasonores, sont placés deux récepteurs, l'un dans l'air et l'autre dans l'eau de mer. On appelle  $v_{\text{air}}$  et  $v_{\text{eau}}$  les célérités de l'onde respectivement dans l'air et dans l'eau. Le récepteur A est relié à l'entrée A du système d'acquisition d'un ordinateur et le récepteur B à l'entrée B. L'acquisition commence lorsqu'un signal est reçu sur l'entrée B du système.

a) Donner l'expression de la durée  $\Delta t$  entre la réception des ultrasons par les deux récepteurs en fonction de  $t_A$  et  $t_B$ , durées que mettent les ultrasons pour parcourir respectivement la distance  $d$  dans l'air et dans l'eau de mer.

b) En déduire l'expression de  $\Delta t$  en fonction de  $d$ ,  $v_{\text{air}}$ ,  $v_{\text{eau}}$ .

On détermine  $\Delta t$  pour différentes distances  $d$  entre l'émetteur et les récepteurs. On traite les données avec un tableur et on obtient le graphique  $\Delta t = f(d)$  donné en deuxième page de l'annexe.

c) Donner l'expression de  $\Delta t$  en fonction de  $d$ ,  $v_{\text{air}}$ ,  $v_{\text{eau}}$ .

d) Justifier l'allure de la courbe obtenue.

e) Déterminer graphiquement le coefficient directeur de la droite  $\Delta t = f(d)$ . En déduire la valeur de la célérité  $v_{\text{eau}}$  des ultrasons dans l'eau de mer en prenant  $v_{\text{air}} = 340$  m.s<sup>-1</sup>.

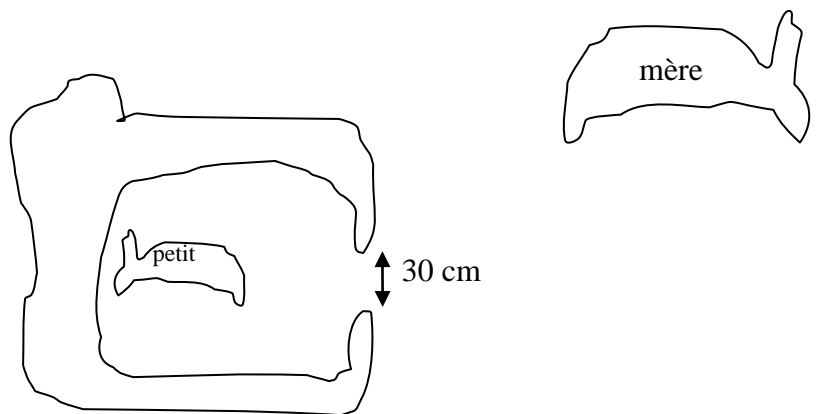
## Partie II : applications

### 1) Localisation d'un dauphin

Un petit dauphin est piégé à l'intérieur d'une cavité rocheuse. Il émet des ondes ultrasonores de fréquence  $f = 30$  kHz dans l'eau où leur vitesse vaut  $v_{\text{eau}} = 1400$  m.s<sup>-1</sup>.

a) Sa mère, à l'extérieur de la cavité, pourra-t-elle recevoir les appels de son petit à l'endroit indiqué sur la figure sachant que le trou dans la cavité a une largeur de 30 cm ? Une justification numérique est attendue.

b) Les hormones secrétées par le petit pourront-elles arriver à la mère en voyageant grâce aux ondes ultrasonores ? Justifier rapidement.



### 2) Principe de l'échographie

*En médecine, l'échographie est un examen courant, indolore et non dangereux permettant l'observation « directe » d'organes internes. La technique de l'échographie utilise des ondes ultrasonores produites par une sonde jouant le rôle d'émetteur et de récepteur. Les fréquences utilisées dépendent des organes ou des tissus biologiques à sonder (2 MHz à 15 MHz).*

*Pour obtenir une image par échographie on exploite entre autres, les propriétés suivantes des ondes ultrasonores :*

*- la célérité et l'absorption de l'onde ultrasonore dépendent du milieu traversé*

*- lorsqu'elle change de milieu, une partie de l'onde incidente est réfléchie, l'autre est transmise (elle continue son chemin). On dit qu'il y a réflexion partielle lorsqu'il y a changement de milieu aux interfaces tissulaires.*

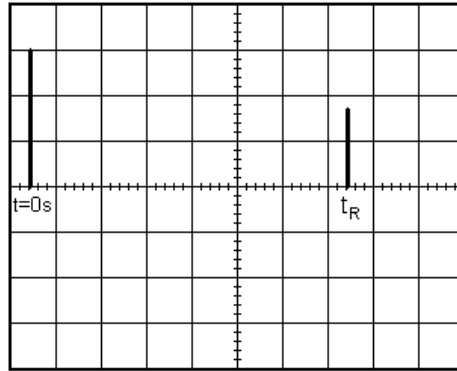
*Connaissant les temps de retour des échos, leurs amplitudes et leurs célérités, on en déduit des informations sur la nature et l'épaisseur des tissus traversés. Un ordinateur compile toutes les informations et fournit des images de synthèse des organes sondés.*

Dans un récipient rempli d'eau, on place une plaque de Plexiglas<sup>®</sup> d'épaisseur  $e$ . L'eau simule le corps humain dont la composition est de 65 à 90 % d'eau (excepté pour les os et les dents). La plaque de plexiglas simule un muscle dense.

Une sonde échographique constituée d'un émetteur et d'un récepteur est plongée dans l'eau. Les signaux émis et reçus par la sonde sont très brefs. Sur les oscillogrammes, on représentera par un pic simple les signaux nécessaires à l'exploitation. On choisit sur les oscillogrammes l'origine des dates à l'instant de l'émission du signal.

Schéma de principe : voir en troisième page d'annexe (figure 9 schéma de principe).

L'oscillogramme 1 suivant est obtenu sans la plaque de Plexiglas®. À l'instant  $t = 0$  s on visualise le signal émis par la sonde. À l'instant  $t_R$ , on visualise l'écho réfléchi sur l'objet réflecteur, on l'appellera écho de référence.

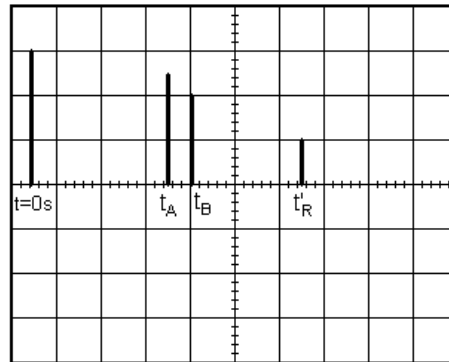


La durée de balayage de l'oscilloscope est  $\tau_{osc} = 20 \mu s \cdot div^{-1}$ .

**Oscillogramme 1**

- À l'aide de l'oscillogramme ci-dessus, déterminer la date  $t_R$ .
- Établir l'expression de la date  $t_R$  en fonction de la distance  $D$  et de la célérité  $v$  des ultrasons dans l'eau.

L'oscillogramme 2 est obtenu avec la plaque de Plexiglas®.  $t_A$  et  $t_B$  sont les dates auxquelles la sonde détecte les ondes réfléchies par les faces de la plaque de Plexiglas®. Le nouvel écho de référence arrive à la date  $t'_R$ .



La durée de balayage de l'oscilloscope est  $\tau_{osc} = 20 \mu s \cdot div^{-1}$ .

**Oscillogramme 2**

- Les ultrasons se propagent-ils plus vite dans l'eau ou dans le Plexiglas®? Justifier en comparant les deux oscillogrammes

On appelle  $v'$  la vitesse de propagation des ultrasons dans le Plexiglas®.

- Montrer que, la longueur  $L$  du trajet total aller-retour du signal dans l'eau uniquement est :

$$L = 2 \cdot (D - e)$$

- Exprimer alors  $t'_R$  en fonction de  $D$ ,  $e$ ,  $v$  et  $v'$ .

- Donner l'expression de la date  $t_A$ , date à laquelle la sonde reçoit l'écho dû à la réflexion partielle au point A, en fonction de  $d$  et  $v$ . Puis donner l'expression de la date  $t_B$ , date à laquelle la sonde reçoit l'écho dû à la réflexion partielle au point B, en fonction de  $d$ ,  $e$ ,  $v$  et  $v'$ .

À partir des expressions de  $t_R$  et  $t'_R$  on montre que  $t_R - t'_R = \frac{2e}{v} - \frac{2e}{v'}$  (**relation 1**)

À partir des expressions de  $t_A$  et  $t_B$  on montre que  $t_B - t_A = \frac{2e}{v'}$  (**relation 2**)

- En utilisant les **relations 1 et 2**, montrer que l'épaisseur  $e$  de la plaque a pour expression :

$$e = \frac{v}{2} (t_R - t'_R + t_B - t_A).$$

- Connaissant les dates suivantes :  $t'_R = 1,2 \times 10^{-4}$  s ;  $t_A = 6,2 \times 10^{-5}$  s ;  $t_B = 7,2 \times 10^{-5}$  s, calculer la valeur de l'épaisseur de la plaque en prenant  $v = 1,43 \times 10^3$  m.s<sup>-1</sup>

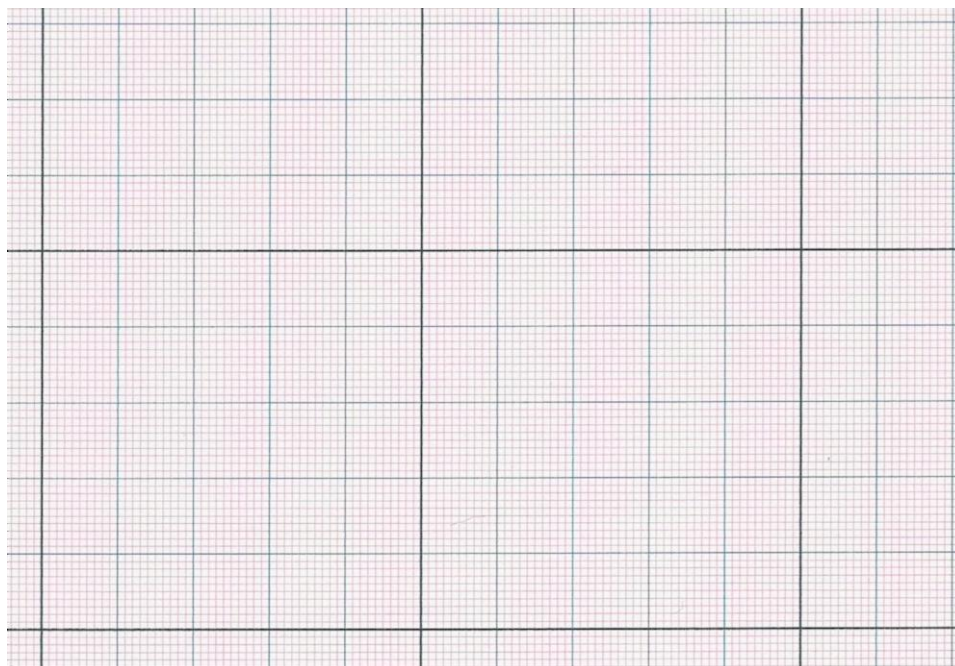
On place maintenant dans la cuve remplie d'eau un objet en Plexiglas® présentant quatre épaisseurs différentes (voir figure en troisième page d'annexe : simulation d'un muscle) simulant la forme d'un muscle.

- Comment varie  $t'_R$  au fur et à mesure que la sonde descend ? Justifier.
- Comment varie l'écart  $t_B - t_A$  entre l'écho réfléchi à l'entrée de l'objet simulant le muscle et l'écho réfléchi à sa sortie lorsque la sonde descend ? Justifier.

Exercice de chimie

t (min)	1	2	3	4	6	10	15	20
v <sub>E</sub> <sup>†</sup> (mL)	8,6	7,8	7,4	6,9	6,3	5,6	5,2	5,0
x (mol)								

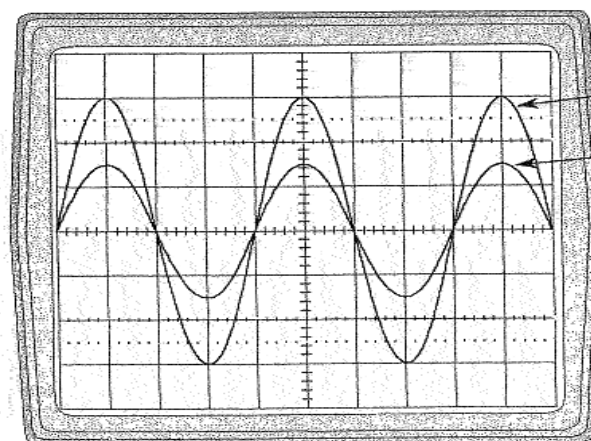
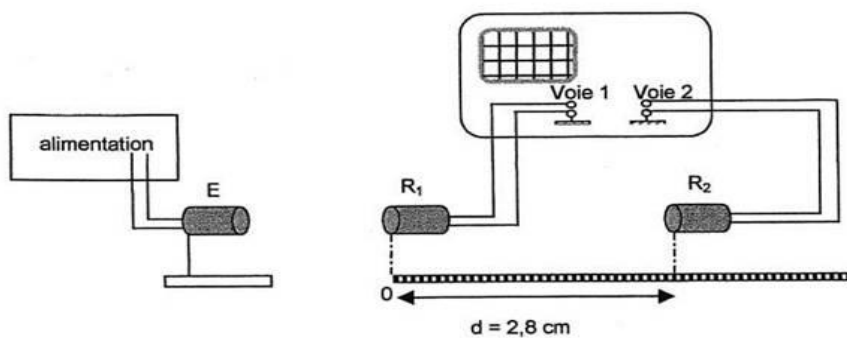
Tableau 1



	5 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(aq)	+ 2 MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	+ 6 H <sup>+</sup> (aq)	->	2 Mn <sup>2+</sup> (aq)	+ 8 H <sub>2</sub> O(l)	+ 5 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O(aq)
EI	n <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</sub> <sup>†</sup>	c <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	c <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	0	solvant	0	
E inter	n <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</sub> <sup>†</sup> - 5x	c <sub>1</sub> V <sub>1</sub> - 2x	c <sub>2</sub> V <sub>2</sub> - 6x	2x	solvant	5x	
EF	n <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</sub> <sup>†</sup> - 5x <sup>†</sup>	c <sub>1</sub> V <sub>1</sub> - 2x <sup>†</sup>	c <sub>2</sub> V <sub>2</sub> - 6x <sup>†</sup>	2x <sup>†</sup>	solvant	5x <sup>†</sup>	

Tableau 2

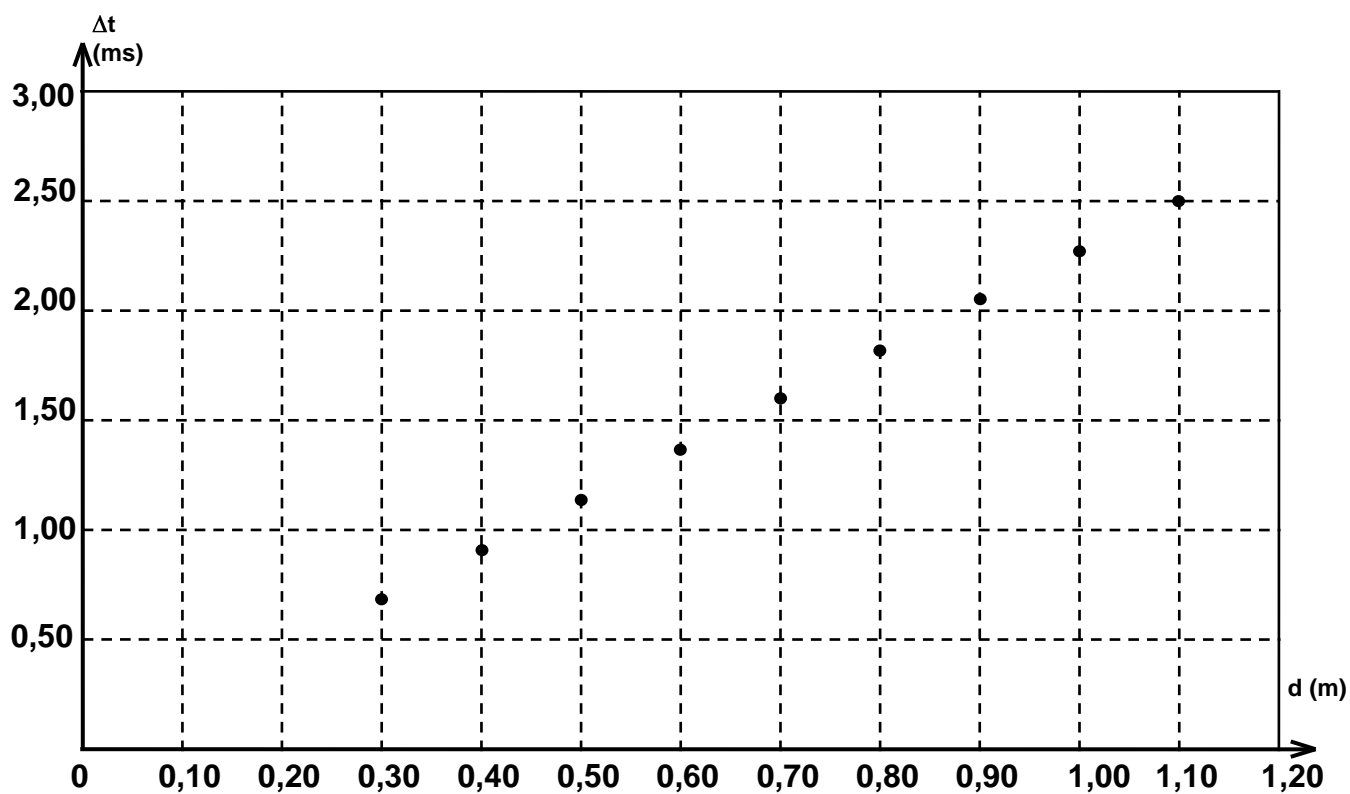
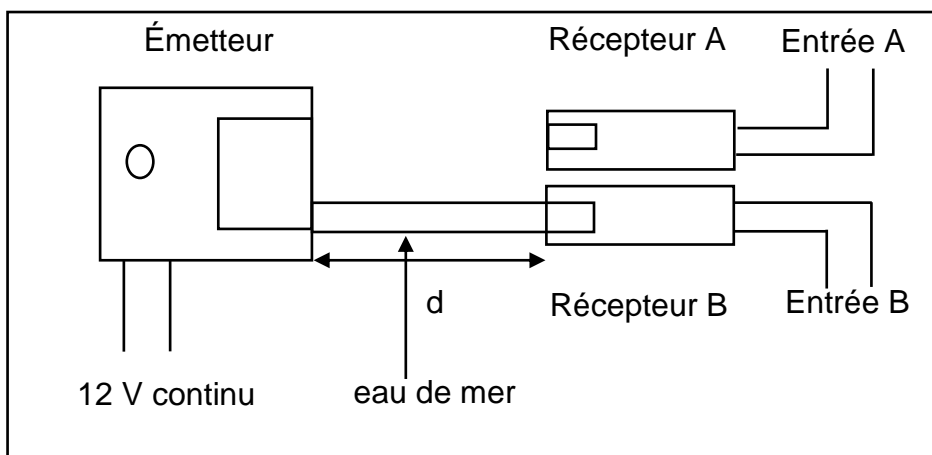
Problème de physique



Signal reçu par R<sub>1</sub>

Signal reçu par R<sub>2</sub>

Balayage horizontal : 5 μs/div



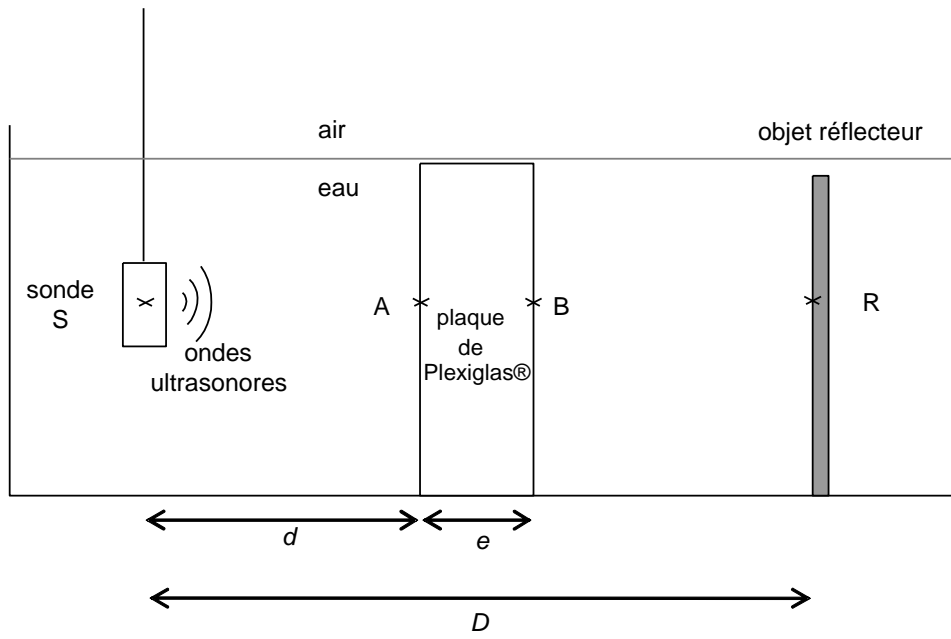
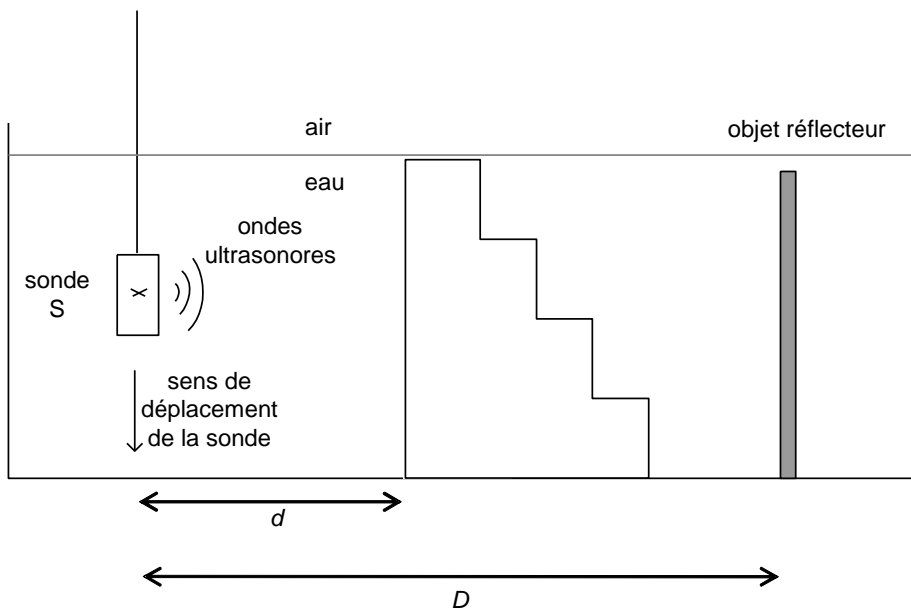


Figure 9

schéma de principe



simulation d'un muscle