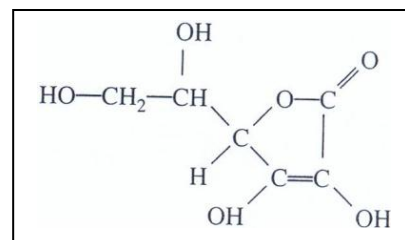


Exercice 1 : Chimie organique: Dosage de l'acide ascorbique

1. Présentation de la molécule d'acide ascorbique

a) La vitamine C est la molécule d'acide ascorbique de formule brute : $C_6H_8O_6$. Sa formule semi-développée est ci-contre. Cette molécule possède plusieurs groupes fonctionnels. Nommer trois groupes fonctionnels de nature différente. (le groupe $C=C-OH$ est la fonction éno).



b) Combien d'atomes de carbone asymétriques contient l'acide ascorbique ?

Combien de stéréoisomères possède-t-il alors ?

c) Comment s'appelle la maladie qui correspond à une carence en vitamine C ?

d) On ajoute à froid, de l'eau sur l'acide ascorbique en milieu acide. Donner la formule semi-développée d'un composé qui peut être obtenu.

e) On recommence l'expérience, mais cette fois-ci à chaud. Donner la formule semi-développée d'un nouveau composé qui peut être obtenu.

2. Dosage de l'acide ascorbique par la méthode du dosage d'excès ou dosage par différence

On écrase un comprimé de vitamine C 500, puis avec la poudre obtenue, on prépare $V = 100$ mL de solution S en dissolvant la poudre dans l'eau. On prélève $v = 10$ mL de cette solution ; on y ajoute $V_2 = 10$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L et 10 mL de solution d'acide phosphorique dilué. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon qui colore la solution en bleu foncé. On ajoute à la burette graduée, une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L jusqu'à la disparition de la couleur de la solution. On a alors ajouté $V_3 = 8,7$ mL de solution de thiosulfate de sodium.

a) On oxyde l'acide ascorbique avec du diiode en excès, pour donner l'acide déshydroascorbique en milieu acide.

L'équation-bilan qui a lieu est la suivante : $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H^+$.

Après avoir écrit les deux demi-équations électroniques d'oxydation et de réduction entre les couples redox qui interviennent, justifier le sens dans lequel cette équation-bilan est écrite.

b) L'excès de diiode est dosé à son tour par une solution de thiosulfate de sodium.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

c) Calculer la quantité de matière de vitamine C dans les 10 mL de solution dosée. En déduire la masse de vitamine C contenue dans un comprimé. Conclure quant au nom « vitamine C 500 ».

3. Étude de la molécule de l'acide déshydroascorbique

En présence de liqueur de fehling, l'acide déshydroascorbique donne un précipité rouge brique.

a) Donner alors la formule semi-développée de l'acide déshydroascorbique.

b) Donner la formule semi-développée du corps obtenu si on faisait réagir l'acide déshydroascorbique avec la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine).

Données : Acide déshydroascorbique $C_6H_6O_6$.

Potentiels standards redox : $E^\circ(C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6) = 0,39$ V ; $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,62$ V ; $E^\circ(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,08$ V.

Masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique (en g/mol) : $M = 176$.

Exercice 2 : Solutions aqueuses

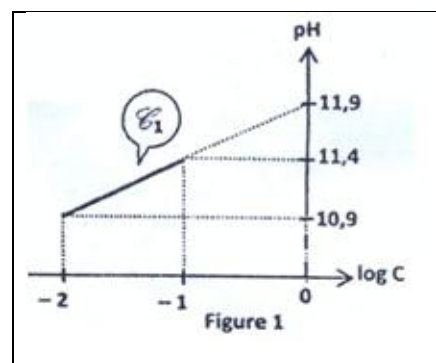
Données

- Toutes les expériences sont faites à la même température supposée constante et égale à 25 °C, température à laquelle $pK_e = 14$.
- On néglige dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

Pour préparer trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) de même concentration molaire $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on dissout respectivement trois monobases B_1 , B_2 et B_3 dans l'eau pure.

1. Étude de la base B_1 appartenant au couple B_1H^+/B_1

a) La mesure du pH au cours de la dilution de (S_1) pour des valeurs de la concentration C allant de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a permis de tracer la courbe \mathcal{E}_1 de la figure 1.



a₁) A partir de la courbe \mathcal{E}_1 , établir la relation qui lie pH à logC sous la forme $\text{pH} = b + a \log C$ où a et b sont des constantes à déterminer.

a₂) A partir de la relation qui lie pH à logC, déduire si la base B_1 est une monobase forte.

b) Pour une solution aqueuse de base faible B, de concentration C,

b₁) Recenser les espèces chimiques présentes dans la solution.

b₂) Déterminer l'expression de la constante d'acidité du couple BH^+/B en fonction de C puis déduire la relation qui lie pH à logC en précisant les approximations utilisées.

b₃) En déduire la valeur du pK_{a1} du couple B_1H^+/B_1 .

2. Étude des bases B_2 et B_3

Les résultats de la mesure de pH de chacune des solutions (S_2) et (S_3) préparées sont consignés dans le tableau ci-contre.

Solution	(S_2)	(S_3)
pH	11,1	13,0

a) Dans chacune de ces solutions de base de concentration C_0 , on définit une proportion α de molécules de B ayant réagi sur l'eau par rapport aux molécules de B introduites par $\alpha = \frac{[BH^+]}{C_0}$.

a₁) Montrer que α peut se mettre sous la forme $\alpha = \frac{10^{\text{pH}-pK_e}}{C_0}$.

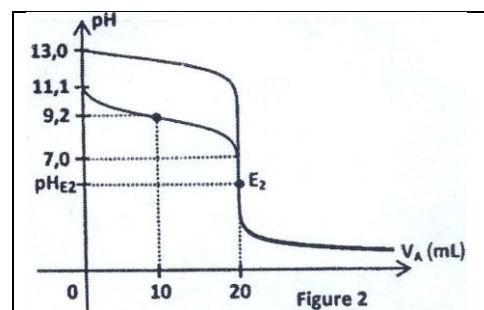
a₂) Calculer α pour les deux solutions (S_2) et (S_3) et en déduire que B_2 est une base faible alors que B_3 est une base forte.

b) A un même volume $V_{S2} = 10 \text{ mL}$ de (S_2) et $V_{S3} = 10 \text{ mL}$ de (S_3), on ajoute progressivement et séparément une solution d'acide nitrique HNO_3 (acide fort) de concentration molaire C_A . La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas, la courbe $\text{pH} = f(V_A)$.

Les courbes \mathcal{E}_2 et \mathcal{E}_3 obtenues sont représentées sur la figure 2.

b₁) Identifier et reproduire la courbe \mathcal{E}_3 qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre (S_3) et la solution d'acide nitrique.

b₂) Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A .



c) En exploitant la courbe \mathcal{E}_2 , déterminer la valeur de

pK_{a2} du couple B_2H^+/B_2 et vérifier que B_2 est une base plus faible que B_1 .

d) Écrire l'équation de la réaction entre B_2 et l'acide nitrique.

e) Montrer, sans faire de calcul, que la solution obtenue à l'équivalence au point E_2 est acide.

f) Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le pH dans ces conditions s'écrit : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{a2}} - \log[\text{B}_2\text{H}^+])$, où $[\text{B}_2\text{H}^+]$ est la concentration de l'acide B_2H^+ à l'équivalence.

Exercice 3 : Pendule élastique

1. La remorque d'un véhicule au repos peut être assimilée au dispositif suivant : un solide de masse $M = 500 \text{ kg}$ reposant, par l'intermédiaire de deux ressorts identiques de raideur k , sur une barre B représentant l'axe des roues de la remorque (figure 3 a). On admet que, sous l'action du solide de masse M , les deux ressorts verticaux sont comprimés de $\Delta l = 15 \text{ cm}$.

Quelle est la raideur k de chaque ressort ?

On prendra $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

2. Lorsqu'on charge la remorque, cela revient à augmenter M de $m = 50 \text{ kg}$. Chaque ressort est alors comprimé d'une même quantité supplémentaire b_0 , (figure 3b). Calculer le nouveau raccourcissement a_0 du ressort et en déduire b_0 .

3. Lors d'une opération de chargement, la masse $m = 50 \text{ kg}$ d'un solide est lâchée sans vitesse initiale. Après un parcours de longueur L (figure 3c), cette masse m vient heurter la masse M .

a) Déterminer le module v de la vitesse de l'ensemble des deux solides accrochés, immédiatement après le choc en fonction de M , m , g et L .

b) Pour $L = 27,225 \text{ m}$ et pour la suite du problème, on vérifie que $v^2 = \frac{6k\Delta l a_0}{(M+m)}$. En utilisant la conservation de l'énergie mécanique, montrer que le raccourcissement maximal a_m du ressort est tel

$$\text{que : } a_m = a_0 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\Delta l}{a_0} + \left(\frac{\Delta l}{a_0} \right)^2} \right).$$

Indications : a_m est la longueur entre la position à vide et la position de compression maximale. On prendra l'origine de l'énergie potentielle de pesanteur à la position d'équilibre de M correspondant à la question 1. L'origine de l'énergie potentielle élastique est choisie à la position du ressort à vide.

c) Quelle est alors l'expression de la longueur minimale l_m du ressort en fonction de sa longueur à vide l_0 et des raccourcissements a_0 et Δl ?

4. On repère la position du système, constitué des deux masses accrochées (figure 3d), par son abscisse x l'axe (O, \vec{t}) vertical et orienté vers le bas. L'origine O , sur cet axe sera prise à la position d'équilibre définie à la question 2.

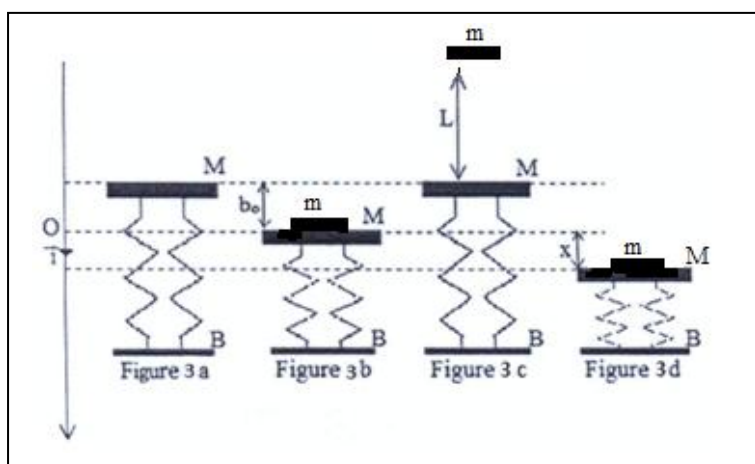
a) Établir l'équation différentielle du mouvement tant que les deux masses restent liées.

b) Montrer que la solution de cette équation peut se mettre sous la forme $x = X_m \cos(\omega t + \varphi)$ à condition d'exprimer ω en fonction de k , M et m .

c) Calculer le module de l'accélération du système lorsqu'il s'est déplacé d'une longueur $d = 10 \text{ cm}$ par rapport à sa position d'équilibre définie à la question 2.

d) Exprimer X_m en fonction de a_0 et Δl .

e) La solution de l'équation différentielle peut s'écrire aussi sous la forme $x = x_0 \cos \omega t + \frac{\dot{x}_0}{\omega} \sin \omega t$, x_0 et \dot{x}_0 représentant respectivement l'élongation et la vitesse du système des deux masses à l'instant initial ($t = 0$). Exprimer X_m , $\cos \varphi$ et $\sin \varphi$ en fonction de x_0 , \dot{x}_0 et ω .



Exercice 4 : Observation du spectre à l'aide d'un prisme

1. Aspect géométrique

Soit un prisme, d'angle au sommet A et d'indice $n(\lambda)$, éclairé en lumière monochromatique de longueur d'onde λ . On définit conventionnellement les angles (supposés tous positifs pour les conditions normales d'utilisation) comme l'indique la figure 4.

a) Écrire les deux relations de Descartes et établir deux autres relations reliant d'une part r, r' et A et d'autre part D, i, i' et A .

b) Lorsque la longueur d'onde est fixée, n est donc fixé. On peut montrer que la courbe représentative de D en fonction de i présente un minimum pour $i = i'$. (figure 5).

b₁) À partir des valeurs algébriques des angles i et i' , montrer qu'au minimum de déviation D , $i = i'$.

b₂) Dédire de ce qui précède une relation entre la valeur de la déviation minimale D_m , A et n .

b₃) Pour une longueur d'onde donnée, on mesure $D_m = 56^\circ$ pour $A = 60^\circ$. En déduire la valeur de n pour cette valeur de λ .

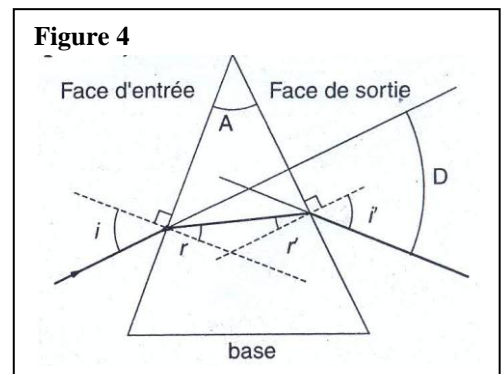
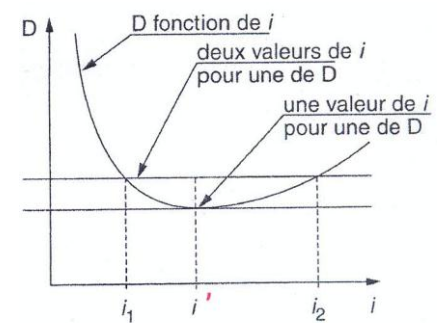


Figure 5



2. Aspect dispersif

Dans cette question le prisme est d'angle A donné ; il est éclairé par une lampe sous une incidence i fixée. L'indice d'un verre dépend de la longueur d'onde de la lumière suivant la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$$
, où A et B sont des constantes positives qui dépendent du verre utilisé. D'après ce qui précède, D_m dépend de n et donc de λ . Ainsi on peut séparer des longueurs d'onde différentes.

a) Justifier la croissance de D_m avec n , à i et A fixé.

b) En déduire la couleur de rayon lumineux le plus dévié.

c) On a éclairé le prisme avec une fente source collimatée (objet source à l'infini) et on observe à l'infini.

c₁) Expliquer pourquoi doit-on observer à l'infini?

c₂) Comment observer une image à l'infini sur un écran à distance finie?

c₃) La lampe utilisée est une lampe spectrale à hydrogène. Représenter le trajet des raies visibles à travers le prisme et la lentille ainsi que l'aspect des raies du spectre visible obtenues sur cet écran, en précisant la position des différentes raies. L'axe principal de la lentille convergente coïncidant avec le trajet de la raie de longueur d'onde 410,29 nm. On précise que le spectre d'émission de l'hydrogène présente quatre raies visibles de longueur d'onde respectives : $\lambda_1 = 410,29$ nm ; $\lambda_2 = 434,17$ nm ; $\lambda_3 = 486,27$ nm et $\lambda_4 = 656,47$ nm.