

**EXERCICE 1**

Dans tout le problème, on supposera que le mouvement des ions a lieu dans le vide et que leur poids est négligeable.

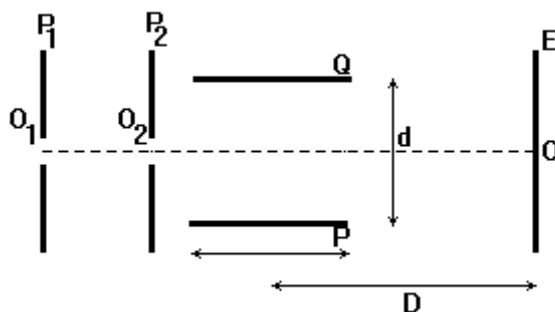
Des ions  $Mg^{2+}$ , sortant d'une chambre d'ionisation pénètrent, avec une vitesse négligeable par un trou  $O_1$ , dans l'espace compris entre deux plaques verticales  $P_1$  et  $P_2$ . Lorsqu'on applique entre ces deux plaques verticales une tension  $U_0$ , les ions atteignent le trou  $O_2$  avec la vitesse  $\vec{V}_0$

- 1.1. Quelle plaque ( $P_1$  ou  $P_2$ ) doit-on porter au potentiel le plus élevé ? Pourquoi ? **(0,25 pt)**
- 1.2. Donner la valeur de  $V_0$  en fonction de la charge  $q$ , de la masse  $m$  d'un ion et de  $U_0$ . **(0,25 pt)**
- 1.3. Calculer la valeur de  $V_0$  pour les ions  $Mg^{2+}$  dans le cas où la tension  $U_0 = 4000$  V.

On prendra :  $m(^{24}_{12}Mg^{2+}) = 24u$ ;  $u = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . **(0,25 pt)**

2. A la sortie de  $O_2$ , les ions ayant cette vitesse  $V_0$  horizontale pénètrent entre les armatures P et Q d'un condensateur. On applique entre ces armatures une différence de potentiel positive  $U_{PQ}$  que l'on notera  $U$ , créant entre elles un champ électrique uniforme vertical.

- 2.1. Préciser les caractéristiques de la force électrique à laquelle chaque ion est soumis, on exprimera son intensité en fonction de  $q$ ,  $U$  et de la distance  $d$  entre les plaques P et Q. **(0,5 pt)**
- 2.2. Déterminer la nature de la trajectoire d'un ion à l'intérieur de ce condensateur lorsque  $U$  garde une valeur constante. **(0,75 pt)**
- 2.3. On dispose d'un écran vertical E à la distance  $D$  du centre des plaques de longueur  $\ell$ . Trouver en fonction de  $q$ ,  $m$ ,  $U$ ,  $V_0$ ,  $\ell$ ,  $D$  et  $d$  l'expression de la distance  $Z = OM$ , M étant le point d'impact d'un ion sur l'écran. La distance  $OM$  dépendra-t-elle des caractéristiques des ions positifs utilisés ? (On admet que la tangente à la trajectoire au point de sortie S du condensateur passe par le milieu de celui-ci). **(0,75 pt)**
- 2.3.1. Calculer la durée de la traversée du condensateur dans le cas où  $\ell = 10$  cm. **(0,5 pt)**
- 2.3.2. On applique entre P et Q une tension sinusoïdale  $u = U_{max} \sin \omega t$ , de fréquence  $f = 50$  Hz. Montrer qu'avec un pinceau d'ions, on obtient sur l'écran E un segment de droite verticale, dont on calculera la longueur dans le cas où  $U_{max} = 230$  V,  $D = 40$  cm,  $d = 4$  cm. (On peut considérer que, durant toute la traversée du condensateur, chaque ion est soumis à une tension presque constante)



**EXERCICE 2**

Données : Toutes les solutions sont à la température de  $25^\circ\text{C}$  ;  $K_a (H_2O/HO^-) = 10^{-14}$  ;  $K_a (H_3O^+/H_2O) = 1$  ;  $K_a$  (acide méthanoïque/base conjuguée) =  $1,58 \cdot 10^{-4}$

L'acide méthanoïque, de formule  $HCOOH$ , est secrété comme poison par les fourmis.

1. Rappeler, au sens de Bronsted, la définition d'un acide. Donner la formule et le nom de la base conjuguée de l'acide méthanoïque. **(0,5 pt)**
2. Une solution aqueuse A d'acide méthanoïque a une concentration  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et un  $\text{pH} = 3,25$ .
  - 2.1. Définir le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide méthanoïque en solution. **(0,5 pt)**
  - 2.2. Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide méthanoïque dans la solution considérée.
  - 2.3. Peut-on qualifier l'acide méthanoïque d'acide faible ? (réponse à justifier). **(0,25 pt)**
3. On verse dans un bécher un volume  $V_a = 20,0$  mL de la solution A. On y ajoute progressivement un volume  $V_b$  d'une solution aqueuse B d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions A et B. **(0,25 pt)**

4. On note  $V_{BE}$  le volume de la solution B qu'il faut verser dans le volume  $V_a$  de la solution A pour atteindre l'équivalence acido-basique. On verse un volume  $V_b = \frac{1}{2}V_{BE}$  dans le volume  $V_a$  de la solution A. Le mélange ainsi obtenu a un pH = 3,80. 4.1. Préciser, en justifiant, la nature du mélange ainsi obtenu. Rappeler une propriété caractéristique du mélange. **(0,5 pt)**

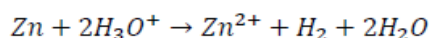
4.2. Donner, justification à l'appui, la valeur du pKa du couple acide/base associé à l'acide méthanoïque. **(0,5 pt)**

5. On se propose de réaliser un mélange de même nature que celui obtenu en 4. à l'aide d'une solution  $S_1$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution  $S_2$  de méthanoate de sodium de concentration  $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer les volumes  $V_1$  de  $S_1$  et  $V_2$  de  $S_2$  nécessaires à la réalisation d'un mélange de volume  $V = 100 \text{ mL}$  et de pH = 3,80.

### **EXERCICE 3**

**Données :**  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ .

Le zinc est un métal d'usage courant en raison de ses propriétés intéressantes dont son comportement vis-à-vis de la corrosion. Le zinc réagit avec l'acide sulfurique dilué à froid. L'équation bilan de cette réaction s'écrit :



Pour étudier cette réaction, supposée totale, on verse à la date  $t_0 = 0$ , un volume  $V = 75,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide sulfurique sur une masse  $m = 500 \text{ mg}$  de poudre de zinc.

La concentration en ion hydronium de la solution d'acide est  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pendant l'expérience, la température est maintenue constante égale à  $25^\circ\text{C}$ .

Par une méthode appropriée, on détermine la quantité de matière de dihydrogène qui se forme au cours du temps. On obtient le tableau de valeur suivant :

t(min)	0	1	3	5	7	9	11	15	20	25	30	35
n(H <sub>2</sub> ) en mmol	0,00	0,10	0,40	0,60	0,80	1,03	1,22	1,57	2,01	2,46	2,85	3,25

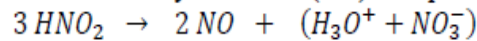
- Tracer la courbe donnant les variations de la quantité de matière de dihydrogène formé, en fonction du temps. Echelle 1cm pour 2min ; 1cm pour 0,2mmol. **(1 pt)**
- Déterminer graphiquement les vitesses de formation du dihydrogène aux dates  $t_0$  et  $t_1 = 35 \text{ min}$ . En déduire le sens de l'évolution de la vitesse de formation du dihydrogène au cours du temps. Justifier l'évolution de la vitesse. **(1 pt)**
- Montrer que la valeur de la vitesse de formation du dihydrogène à la date  $t_1 = 35 \text{ min}$  atteste que la réaction n'est pas terminée à cet instant. **(1 pt)**
- Préciser le réactif limitant. Peut-on déterminer le temps de demi-réaction à partir de la courbe ? Justifier la réponse. **(1 pt)**
- On réalise maintenant les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température (°C)	25	25	25
Masse initiale de zinc (g)	0,50	0,50	0,50
Volume d'acide sulfurique versé (mL)	75	75	75
Concentration initiale en ion hydronium (mol.L <sup>-1</sup> )	0,50	0,40	0,25

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, représenter sur le même système d'axes, l'allure des trois courbes respectives (a), (b) et (c) représentant les variations de la quantité de matière ( $\text{H}_2$ ) de dihydrogène lors des 35 premières minutes. Justifier les positions relatives des courbes les unes par rapport aux autres.

### **EXERCICE 4**

En solution aqueuse, l'acide nitreux  $HNO_2$ , est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique ( $H_3O^+ + NO_3^-$ ), avec dégagement de monoxyde d'azote (NO). L'équation de la réaction est :



On dispose d'une solution d'acide nitreux de volume V et de concentration initiale  $C_0$ . Un dispositif approprié a permis de déterminer la concentration des ions nitrate ( $NO_3^-$ ). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

t (h)	0	20	40	60	80	100	120
$[NO_3^-](t)$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0	0,13	0,16	0,18	0,19	0,20	0,20
$[HNO_2](t)$ (mol.L <sup>-1</sup> )							

1. En utilisant l'équation-bilan montrer que la concentration en acide nitreux restant  $[HNO_2](t)$  peut se mettre sous la forme :  $[HNO_2](t) = C_0 - 3 [NO_3^-](t)$  (0,5 pt)
2. En utilisant le tableau de valeurs, montrer que la concentration  $C_0 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Compléter le tableau et tracer sur le même graphique la courbe donnant la concentration  $[HNO_2]$  en fonction du temps et celle donnant la concentration  $[NO_3^-]$  en fonction du temps. (1,5 pt)
3. Définir la vitesse instantanée de disparition de l'acide nitreux  $HNO_2$  à une date quelconque t, puis la déterminer à la date  $t_1 = 60 \text{ h}$  et à la date  $t_2 = 100 \text{ h}$ . Comment varie la vitesse ? Quel est le facteur cinétique qui explique cette variation ? (1,25 pt)
4. A quelle date les deux courbes se croisent ? Quelle est la composition du mélange en acide nitreux et en ion nitrate à cette date ? (0,5 pt)
5. Déterminer le temps de demi-réaction. (0,25 pt)

### EXERCICE 5

Un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester, le propanoate d'éthyle. Pour ce faire, Il prépare dix échantillons qu'il introduit dans des erlenmeyers. Chaque échantillon contient 9,0 mL d'eau et  $n_0 = 0,1 \text{ mol}$  de propanoate d'éthyle à l'instant initial  $t = 0$ .

A cet instant  $t = 0$ , les erlenmeyers sont placés dans une étuve dont la température est maintenue à la température de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A la date t, un erlenmeyer est retiré et placé dans de l'eau glacée. L'acide carboxylique formé dans l'erlenmeyer est alors dosé, en présence de phénolphaléine, par une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + OH^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant où  $V_b$  représente le volume d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et  $n_E$  la quantité de matière d'ester restant dans l'échantillon à l'instant t.

t (min)	0	10	20	30	40	60	90
$V_b$ (mL)	0,0	3,7	7,5	10,2	12,5	16,0	19,2
$n_E$ (mol)							

- 1.1. Pourquoi les erlenmeyers sont placés dans de l'eau glacée avant chaque dosage ? (0,25 pt)
- 1.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester. (0,25 pt)
- 1.3. Le mélange initial est-il stoechiométrique ? Justifier. Masse volumique de l'eau =  $1 \text{ g/mL}$ . (0,5 pt)
- 1.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage. Montrer que la quantité de matière d'ester  $n_E$  restant dans chaque échantillon au moment du dosage est donnée par la relation  $n_E = n_0 - C_b V_b$ . Compléter le tableau et tracer la courbe  $n_E = f(t)$ . (1,25 pt)
- 1.5. Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester à la date t et déterminer sa valeur pour  $t_1 = 10 \text{ min}$  et pour  $t_2 = 40 \text{ min}$ . Comment évolue cette vitesse, justifier. (1 pt)
- 1.6. Lorsque l'équilibre est atteint, le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut  $V_b = 26,7 \text{ mL}$ . Déterminer le rendement de la réaction d'hydrolyse. Commenter cette valeur. (0,75 pt)

### EXERCICE 6

L'acide lactique, de formule  $CH_3-CHOH-COOH$  est souvent désigné comme le principal responsable des crampes musculaires des sportifs lors de leurs sprints. On le retrouve dans le lait, le vin, ... Dans le lait, les bactéries présentes provoquent, au cours du temps, la transformation d'une partie du lactose en acide lactique. Dans le vin, l'acide lactique se forme lors de la fermentation malolactique au cours de laquelle s'opère la décarboxylation de l'acide malique  $HOOC-CH_2-CHOH-COOH$ .

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation d'acide lactique dans le vin. **(0,5 pt)**

2. La présence d'acide lactique dans le lait est un indice de l'état de fraîcheur de ce lait. Plus la concentration d'acide lactique est élevée, moins le lait est frais. Par convention, dans l'industrie agro-alimentaire, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic ( $^{\circ}D$ ). Un lait bien conservé (lait frais) présente une acidité Dornic inférieure à  $18^{\circ}D$ , ce qui correspond à une concentration massique de  $1,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide lactique dans le lait.

Un laborantin du service d'hygiène se propose de déterminer l'état de fraîcheur d'un lait retrouvé sur le marché. Il dose  $20,0 \text{ mL}$  du lait, additionné de  $100 \text{ mL}$  d'eau distillée, par une solution d'hydroxyde de potassium ( $K^+;OH^-$ ) de concentration molaire volumique  $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en présence de phénolphtaléine.

Le virage de l'indicateur est obtenu après addition d'un volume  $V_{bE} = 8,4 \text{ mL}$  de base.

a. Faire le schéma annoté du dispositif du dosage. **(0,5 pt)**

b. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage du lait. Montrer, par un calcul, que cette réaction est totale. **(0,5 pt)**

c. Définir l'équivalence acido-basique, puis en déduire la concentration massique  $C_m$  en acide lactique du lait étudié. Conclure sur l'état de fraîcheur du lait dosé. **(1,5 pt)**

d. Etant donné la transformation, au cours du temps, d'une partie du lactose en acide lactique, sur quel facteur cinétique peut-on agir et comment afin d'avoir un lait frais ?

e. En fait le lait étudié a un pH initial égal à 4,9. Dresser un diagramme de prédominance puis dire quelle est la forme acide ou basique du couple acide lactique/ ion lactate qui prédomine dans ce lait. **(0,75 pt)**

**Données :  $M(C) = 12,0 \text{ g/mol}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ .**

**$pK_a$  (acide lactique/ion lactate) = 3,9 ;  $K_a (H_2O/HO^-) = 10^{-14}$  ;  $K_a (H_3O^+/H_2O) = 1$ .**

### **EXERCICE 7**

Un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester, le propanoate d'éthyle. Pour ce faire, Il prépare dix échantillons qu'il introduit dans des erlenmeyers. Chaque échantillon contient  $9,0 \text{ mL}$  d'eau et  $n_0 = 0,1 \text{ mol}$  de propanoate d'éthyle à l'instant initial  $t = 0$ .

A cet instant  $t = 0$ , les erlenmeyers sont placés dans une étuve dont la température est maintenue à la température de  $80^{\circ}C$ .

A la date  $t$ , un erlenmeyer est retiré et placé dans de l'eau glacée. L'acide carboxylique formé dans l'erlenmeyer est alors dosé, en présence de phénolphtaléine, par une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + OH^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant où  $V_b$  représente le volume d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et  $n_E$  la quantité de matière d'ester restant dans l'échantillon à l'instant  $t$ .

t (min)	0	10	20	30	40	60	90
$V_b$ (mL)	0,0	3,7	7,5	10,2	12,5	16,0	19,2
$n_E$ (mol)							

1.1. Pourquoi les erlenmeyers sont placés dans de l'eau glacée avant chaque dosage ? **(0,25 pt)**

1.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester. **(0,25 pt)**

1.3. Le mélange initial est-il stoechiométrique ? Justifier. Masse volumique de l'eau =  $1 \text{ g/mL}$ . **(0,5 pt)**

1.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage. Montrer que la quantité de matière d'ester  $n_E$  restant dans chaque échantillon au moment du dosage est donnée par la relation

$$n_E = n_0 - C_b V_b. \text{ Compléter le tableau et tracer la courbe } n_E = f(t). \quad \textbf{(1,25 pt)}$$

1.5. Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester à la date  $t$  et déterminer sa valeur pour  $t_1 = 10 \text{ min}$  et pour  $t_2 = 40 \text{ min}$ . Comment évolue cette vitesse, justifier. **(1 pt)**

1.6. Lorsque l'équilibre est atteint, le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut  $V_b = 26,7 \text{ mL}$ . Déterminer le rendement de la réaction d'hydrolyse. Commenter cette valeur. **(0,75 pt)**

### **FIN DE LA SERIE**