

**Correction Exercice n°1 : titrage complexométrique d'une eau minérale par l'EDTA (4 points)**

<i>Consignes (par exercice):</i> - on retire au maximum 0,5 point pour le non respect <b>flagrant</b> du nombre de chiffres significatifs. - on retire au maximum 0,5 point pour l'absence d'unité dans les résultats numériques.	Barème
1. De haut en bas : burette graduée - solution d'EDTA erlenmeyer - eau minérale + solution à pH = 9 + NET.	
2. Avant l'équivalence la couleur de la solution dans l'erlenmeyer est rose violacée à cause de la présence des complexes colorés $[\text{Ca}(\text{Ind})]^{2+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Mg}(\text{Ind})]^{2+}_{(\text{aq})}$ . Après l'équivalence la couleur de la solution dans l'erlenmeyer est bleue car dans une solution de pH = 9 le NET « libre » est bleu. On repère donc l'équivalence lorsque la solution passe du rose violacé au bleu.	
3. Il s'agit d'un <b>titrage direct</b> des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ par l'EDTA. Equations de titrage : $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{aq})} = [\text{CaY}]^{2-}_{(\text{aq})}$ $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{aq})} = [\text{MgY}]^{2-}_{(\text{aq})}$	
4. Ligand : ion $\text{Y}^{4-}$ ; cation central : $\text{Mg}^{2+}$	
5. Relation à l'équivalence : $n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-})$	
6. $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \times V = c \times V_E$	
7. $C = c \times V_E / V = 2,50 \times 10^{-3} \times 11,2 / 10,0 = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $D = 10 \times C = 10 \times 2,80 = 28,0 \text{ °TH}$ (C en $\text{mmol.L}^{-1}$ ).	
8. concentrations massiques : $t(\text{Ca}^{2+}) = M(\text{Ca}) \times [\text{Ca}^{2+}]$ et $t(\text{Mg}^{2+}) = M(\text{Mg}) \times [\text{Mg}^{2+}]$ donc : $C = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ $C = t(\text{Ca}^{2+}) / M(\text{Ca}^{2+}) + t(\text{Mg}^{2+}) / M(\text{Mg}^{2+})$ $C = 106 \times 10^{-3} / 40,1 + 3,8 \times 10^{-3} / 24,3 = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ On retrouve bien la valeur de la concentration C à partir des données de l'étiquette.	
9. $C = c \times V_E / V = 2,50 \times 10^{-3} \times 3,8 / 10,0 = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $D = 10 \times C = 10 \times 0,95 = 9,5 \text{ °TH}$ (C en $\text{mmol.L}^{-1}$ ). <b>9,5 °TH &lt; 28 °TH</b> : l'eau la plus dure est donc l'eau minérale <b>non filtrée</b> .	

## Correction Exercice n°1 : Suivi cinétique par titrage (4 points)

Barème

1. Pour  $V_1 = V_2 = 100,0$  mL on utilise une fiole jaugée de 100,0 mL et pour  $V = 22$  mL on utilise une éprouvette graduée de 25 mL

2. Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons. Pour la réaction (1) les couples sont :  $I_2 / I^-$  et  $H_2O_2 / H_2O$ .

$$3. n(H_2O_2 (aq)) = C_1 V_1 = 4,50 \cdot 10^{-2} \times 100,0 \cdot 10^{-3} = 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(I^- (aq)) = C_2 V_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \times 100,0 \cdot 10^{-3} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

	$H_2O_2 (aq)$	$+ 2 I^- (aq)$	$+ 2 H^+ (aq)$	$= I_2 (aq)$	$+ 2 H_2O (l)$
EI	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	excès	0	excès
Instant t	$4,50 \cdot 10^{-3} - x(t)$	$1,00 \cdot 10^{-2} - 2x(t)$	excès	$x(t)$	excès
EFmax.th	$4,50 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$1,00 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	excès	$x_{\max}$	excès

Et donc  $x_{\max} = 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4. Equivalence du dosage, conditions stœchiométriques :  $\frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}}}{2} = \frac{n(I_2)}{1}$  et donc

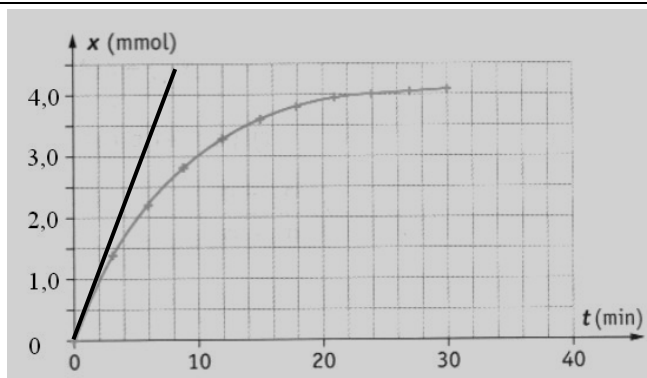
$$\frac{C \cdot V_E}{2} = \frac{[I_2] V}{1} \quad \text{d'où} \quad [I_2] = \frac{C \cdot V_E}{2V} = \frac{0,5 C \cdot V_E}{V}$$

$$[I_2]_{5\text{min}} = \frac{0,5 \times 1,00 \cdot 10^{-1} \times 7,2 \cdot 10^{-3}}{22,0 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

5.  $[I_2](t) = \frac{x(t)}{V_S}$  **donc**  $x(t=15\text{min}) = [I_2]_{5\text{min}} \times 220 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-2} \times 220 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

6. Vitesse volumique  $v = \frac{1}{V_S} \times \frac{dx}{dt}$

Tracer la tangente à la courbe  $x=f(t)$  au point d'abscisse  $t=0$ , et calculer son coefficient directeur, puis diviser cette valeur par  $V_S$



$$v(t=0) = \frac{1}{220 \cdot 10^{-3} L} \times \frac{(4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0)}{(7,5 \text{ min} - 0)} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

7. Les tangentes sont de moins en moins pentues au cours du temps donc la vitesse volumique diminue au cours du temps.

Le facteur cinétique responsable de ceci est la concentration des réactifs qui diminue au cours du temps.

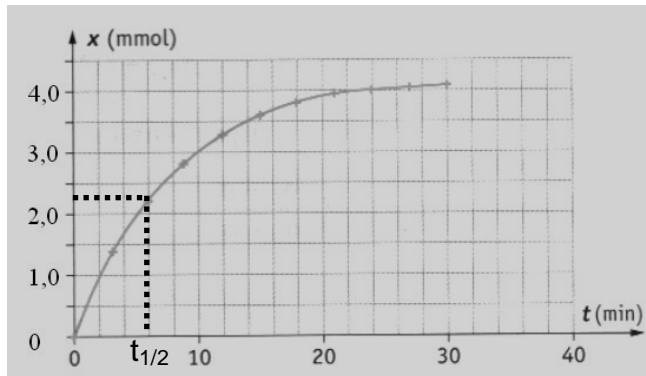
8. Le temps de demi-réaction est noté

$$t_{1/2}, \text{ tel que } x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}.$$

En supposant la réaction (1) totale on a

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{4,50 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

D'après la courbe on a :  $t_{1/2} = 6 \text{ min}$

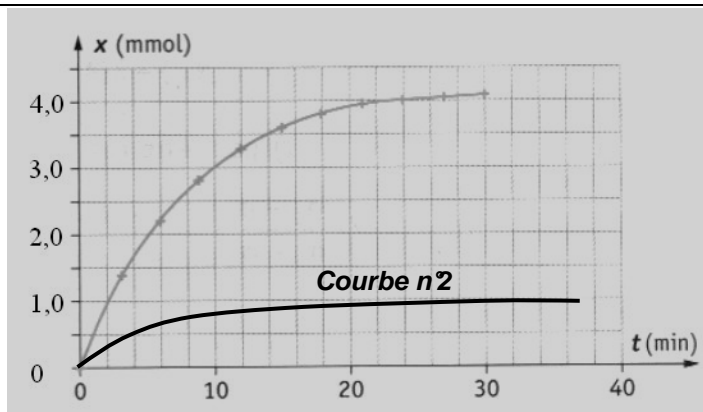


9. - il faut recalculer  $x_{\max}$  : l'ion iodure  $I^-$  devient limitant ,  $x_{\max} = C_2 V_2 / 2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- les concentrations initiales des réactifs diminuent donc la vitesse volumique initiale diminue

- le temps de demi réaction diminue également

10.



PARTIE 1 (3,5 points) he

1. Poids :  $P = mg = \rho_{\text{air}} \cdot V \cdot g$ ; vertical ; vers le bas ;  
 2. Frottements :  $f = kv$ ; verticale ; vers le bas ;  
 Poussée d'Archimède ;  $P_A = \rho_{\text{eau}} Vg$ ; verticale ; vers le haut ;

3. système = balle  
 référentiel terrestre supposé galiléen  
 2<sup>ème</sup> loi de Newton :  $\vec{P}_A + \vec{P} + \vec{f} = m\vec{a}$  (0,25 pt)

Par projection sur Oz :  $\rho_{\text{eau}} Vg - \rho_{\text{air}} Vg - 6\pi\eta r v = \rho_{\text{air}} Vg \frac{dv}{dt}$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{6\pi\eta r}{\rho_{\text{air}} V} v = g \left( \frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{air}}} - 1 \right)$$

en identifiant avec  $\frac{dv}{dt} + Av = B$

$$A = \frac{6\pi\eta r}{\rho_{\text{air}} \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{9\eta}{2\rho_{\text{air}} r^2} = A \quad \text{et} \quad B = g \left( \frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{air}}} - 1 \right)$$

4. A en s<sup>-1</sup> et B en m.s<sup>-2</sup>

$$5. r = \sqrt{\frac{9\eta}{2\rho_{\text{air}} A}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{2 \times 1,29 \times 3,04 \cdot 10^4}} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

5.

Dates t en $\mu\text{s}$	Vitesse v(t <sub>n</sub> ) en m.s <sup>-1</sup>	a(t <sub>n</sub> ) en m.s <sup>-2</sup>
t <sub>0</sub> = 0.00	0.00	<b>7.59.10<sup>3</sup></b>
t <sub>1</sub> = 10.0	<b>0,0759</b>	5.29.10 <sup>3</sup>
t <sub>2</sub> = 20.0	<b>0.129</b>	<b>3.67.10<sup>3</sup></b>
t <sub>3</sub> = 30.0	0.166	2.56.10 <sup>3</sup>

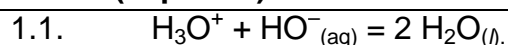
6. Quand v<sub>lim</sub> est atteinte ,  $\frac{dv}{dt} = 0$  et l'équation différentielle donne :

$$v_{\text{lim}} = \frac{7,59 \cdot 10^3}{3,04 \cdot 10^4} = 0,250 \text{ m.s}^{-1}$$

7. Les indications de l'énoncé permettent de négliger le régime transitoire et d'écrire :

$$\Delta t = \frac{h}{v_{\text{lim}}} = \frac{0,60}{0,250} = 2,4 \text{ s}$$

PARTIE 2 ( 3 points)



1.2. À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (ou changement de réactif limitant).

<p>1.3. <math>V_{BE}</math> correspond à l'abscisse du maximum de la courbe <math>\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)</math> donc, d'après le graphe de la figure 1, <math>V_{BE} = 25,5 \text{ mL}</math></p> <p>À l'équivalence : <math>n_{H_3O^+ \text{ initiale}} = n_{HO^- \text{ versée}}</math> <math>C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}</math></p> $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$ $C_A = \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 25,5}{20,0} = \frac{10^{-2} \times 25,5}{5,0} = 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
<p>1.4. <math>C_0 = [H_3O^+] = 50 \cdot C_A</math></p> $C_0 = [H_3O^+] = 50 \times 5,1 \times 10^{-2} = 255 \times 10^{-2} = 2,6 \text{ mol.L}^{-1}$
<p>2.1. Au cours de la dilution on considère que la quantité de matière d'ions oxonium ne varie pas, donc</p> $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_{Co} \cdot V_{Co} = [H_3O^+]_{aqua} \cdot V_{aqua}$ <p>D'où <math>[H_3O^+]_{aqua} = \frac{[H_3O^+]_{Co} \cdot V_{Co}}{V_{aqua}} = \frac{2,6 \times 20 \times 10^{-3}}{100} = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> $pH_{aqua} = -\log[H_3O^+]_{aqua} = -\log(5,2 \times 10^{-4}) = 3,3$
<p>2.2.1. <math>K_1 = \frac{[CO_2(aq)]_{\acute{e}q}}{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}</math></p>
<p>2.2.2. Couple <math>CO_2(aq), H_2O / HCO_3^-(aq)</math></p> $CO_2(aq), H_2O + H_2O(l) = HCO_3^-(aq) + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[CO_2(aq)]_{\acute{e}q}}$ <p>Donc <math>K_1 = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-6,4}} = 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6</math></p>
<p>2.3.1. <math>Q_{r,i} &lt; K_1</math> donc, d'après le critère d'évolution spontanée, <b>le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction 1</b> : il y a donc consommation des ions <math>H_3O^+</math> si l'eau est très calcaire.</p>
<p>2.3.2. La présence des ions hydrogénocarbonate consomme des ions oxonium, la concentration en ions oxonium diminue. <math>pH = -\lg[H_3O^+]</math>, alors le pH sera plus élevé <math>pH = 3,3</math></p>
<p>2.3.3. Si l'eau n'est pas suffisamment calcaire, elle contient peu d'ions hydrogénocarbonate. Alors une trop faible partie des ions <math>H_3O^+</math> apportés par la solution commerciale serait consommée. Le pH serait alors proche de celui calculé en 1.3., donc trop acide.</p>

**Correction Exercice n°3 : Mouvement d'un surfeur de s neiges (5,5 points)**

Barème

$V_6 = \frac{G_5 G_7}{2\Delta t} = \frac{3,2 \cdot 10^{-2} \times 50}{2 \times 0,13} = 5,0 \text{ m.s}^{-1} \quad \vec{V}_6 \text{ mesure } 5,0 \text{ cm}$ $V_8 = \frac{G_7 G_9}{2\Delta t} = \frac{3,0 \cdot 10^{-2} \times 50}{2 \times 0,13} = 4,7 \text{ m.s}^{-1} \quad \vec{V}_8 \text{ mesure } 4,7 \text{ cm}$	
<p>En <math>G_7</math>, on trace <math>\Delta \vec{V} = \vec{V}_8 - \vec{V}_6</math> : ce vecteur mesure 1,0 cm  Avec l'échelle des vitesses <math>\Delta V = 1,0 \text{ m.s}^{-1}</math></p>	
$\vec{a}_7 = \frac{\Delta \vec{V}}{2\Delta t} \text{ donc } a_7 = \frac{\Delta V}{2\Delta t} = \frac{1,0}{2 \times 0,16} = 3,1 \text{ m.s}^{-2}$ <p><math>\vec{a}_7</math> mesure 3,1 cm.</p>	
<p>Les frottements sont négligés entre A et C donc l'énergie mécanique est constante <math>E_M = \text{cte}</math>.  Ainsi, <math>E_C(A) + E_P(A) = E_C(C) + E_P(C)</math> avec <math>E_C(A) = 0</math> et <math>E_P = mgz</math> (origine de l'énergie potentielle fixée à l'altitude nulle en B)  <math>mgz_A = mgz_C + 1/2mv_C^2</math> donc <math>2g(z_A - z_C) = v_C^2</math> et <math>v_C = \sqrt{2g(z_A - z_C)}</math>  AN : <math>v_C = \sqrt{2 \times 9,80 \times (10,0 - 3,0)} = 12 \text{ m.s}^{-1}</math></p>	
<p>Système : le surfeur de masse m  Référentiel : terrestre galiléen  Repère (Cxz) d'axes Ox horizontal vers la droite et Oz vertical vers le haut  Conditions initiales : <math>v_0 = v_C = 12 \text{ m.s}^{-1}</math>, <math>x_0 = x_C = 0</math> et <math>z_0 = z_C = 3,0 \text{ m}</math></p> <p>Force en présence : uniquement le poids du surfeur : <math>\vec{P}</math>  2<sup>ème</sup> loi de Newton : <math>\vec{P} = m \cdot \vec{a}</math> donc soit <math>m\vec{g} = m\vec{a}</math> et <math>\vec{a} = \vec{g}</math></p> <p>Soit <math>\vec{a} \begin{cases} a_x = 0 \\ a_z = -g \end{cases}</math></p>	
<p>Comme <math>\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}</math> on a <math>\vec{a} \begin{cases} a_x = \frac{dv_x}{dt} = 0 \\ a_z = \frac{dv_z}{dt} = -g \end{cases}</math> donc <math>\vec{v} \begin{cases} v_x = \text{Cte1} \\ v_z = -gt + \text{Cte2} \end{cases}</math></p> <p>Or à <math>t = A</math> <math>t = 0</math>, <math>\vec{v}(t=0) = \vec{v}_C</math> donc <math>\vec{v}(0) \begin{cases} v_x(0) = \text{Cte1} = v_C \cdot \sin \alpha \\ v_z(0) = 0 + \text{Cte2} = v_C \cdot \cos \alpha \end{cases}</math></p> <p> finalement <math>\vec{v}(t) \begin{cases} v_x(t) = v_C \cdot \sin \alpha \\ v_z(t) = -gt + v_C \cdot \cos \alpha \end{cases}</math></p> <p>Comme <math>\vec{v} = \frac{d\vec{CG}}{dt}</math> on a <math>\vec{v} \begin{cases} v_x = \frac{dx}{dt} = v_C \cdot \sin \alpha \\ v_z = \frac{dz}{dt} = -gt + v_C \cdot \cos \alpha \end{cases}</math> donc</p> <p><math>\vec{CG} \begin{cases} x = v_C \cdot \sin \alpha \cdot t + \text{Cte}'1 \\ z = -\frac{1}{2}gt^2 + v_C \cdot \cos \alpha t + \text{Cte}'2 \end{cases}</math></p> <p>Or à <math>t = A</math> <math>t = 0</math>, <math>\vec{CG}(0) = z_C \cdot \vec{k}</math> donc <math>\begin{cases} x(0) = 0 + \text{Cte}'1 = 0 \\ z(0) = 0 + 0 + \text{Cte}'2 = z_C \end{cases}</math></p> <p><math>\vec{CG} \begin{cases} x(t) = v_C \cdot \sin \alpha \cdot t \\ z(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v_C \cdot \cos \alpha t + z_C \end{cases}</math></p>	
<p>On cherche <math>z = f(x)</math> et l'on a <math>z = f(t)</math>, il faut donc exprimer t en fonction de x</p> <p>Or <math>t = \frac{x}{v_C \cdot \sin \alpha}</math> donc <math>z(x) = \frac{-g}{2} \left( \frac{x}{v_C \cdot \sin \alpha} \right)^2 + \frac{x}{\tan \alpha} + z_C</math></p> <p>Et soit <math>z(x) = -4,5 \cdot 10^{-2} x^2 + x/1,7 + 3,0</math></p>	

<p>Les forces en présences sont : le poids du surfeur <math>\vec{P}</math>  la force de frottements <math>\vec{F}</math>  la réaction verticale du sol <math>\vec{R}_N</math></p>	
<p>2<sup>eme</sup> loi de Newton : <math>\vec{P} + \vec{F} + \vec{R}_N = m\vec{a}</math>  En projection sur <math>xx'</math> : <math>P_x + F_x + R_{Nx} = ma_x</math> soit <math>0 - F + 0 = ma_x</math> d'où : <math>\boxed{a_x = - F / m}</math></p>	
<p>F et m sont constantes donc <math>a_x = Cte = \frac{dv_x}{dt} \Rightarrow v_x(t) = a_x.t + Cte_1</math>  Pour <math>t = 0</math> <math>v_x(0) = V</math> donc <math>V = 0 + Cte_1 \Rightarrow v_x(t) = a_x.t + V</math>  Pour <math>t = \tau</math> <math>v_x(\tau) = 0</math> donc <math>0 = a_x.\tau + V</math> d'où : <math>\boxed{a_x = - V / \tau}</math></p>	
<p>Des 2 questions précédentes : <math>F = mV/\tau = 80 * 14 / 20 = 4*14 = 56</math> N</p>	

