

Autour de l'expérience de Rüchardt...

I. Première partie : principe de l'expérience et exploitation des résultats

I.1. Préliminaires

Question 1. L'énergie interne d'un GP ne dépend que de la température T donc $dU = C_V dT$. De plus, la relation de Mayer dit que $C_P - C_V = nR$ donc, en divisant par C_V , on obtient : $\gamma - 1 = \frac{nR}{C_V}$

$$\text{d'où } \boxed{dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT}$$

La détente de Joule Gay Lussac (détente dans le vide) montre que U du GP ne dépend que de T.

Question 2. Lors d'une transformation adiabatique réversible, $dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT = -PdV$ d'après le premier principe. De plus $PV = nRT$ donc en différenciant $PdV + VdP = nRdT$. D'où $\frac{PdV + VdP}{\gamma - 1} = -PdV$ soit $VdP = -\gamma PdV$ soit $dP/P + \gamma dV/V = 0$ soit en intégrant $PV^\gamma = \text{cte}$.

Cela peut aussi être retrouvé en écrivant que l'entropie ne varie pas : $dS = 0$.

I.2. Etude du mouvement de m en régime libre

Question 3. Adiabatique car trop **rapide** pour que les échanges thermiques aient le temps de se faire et réversible car **petites modifications** par rapport à la situation de départ (P et V varient peu).

Question 4. On a $dP/P + \gamma dV/V = 0$. Pour des petites variations, $dP = P - P_a$ et $dV = -sz$ et $P \approx P_a$ et $V \approx V_0 + Hs$ d'où

$$\boxed{\frac{P - P_a}{P_a} - \gamma \frac{sz}{Hs + V_0} = 0}$$

On peut aussi exprimer P avec Laplace et faire un DL pour obtenir cette relation.

Question 5. La poussée d'Archimède qui s'exerce sur un corps immergé dans un fluide de masse volumique ρ vaut $\boxed{\Pi = -\rho V_{\text{déplacé}} g}$.

La masse volumique de l'air à 300 K vaut $\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{10^5 * 29.10^{-3}}{8,3 * 300} = \underline{1,2 \text{ kg/m}^3}$.

La poussée d'Archimède sera donc négligeable devant le poids de la bille, vu la différence des masses volumiques.

Question 6. La bille est soumise à son poids et aux deux forces de pression donc :

$$(P_a - P)s + mg = m\ddot{z}$$

$$\text{Or, } P_a - P = -\gamma \frac{szP_a}{Hs + V_0}$$

$$\text{D'où } \left(-\gamma \frac{szP_a}{Hs + V_0} \right) s + mg = m\ddot{z} \text{ ou encore } \boxed{g = \ddot{z} + \gamma \frac{s^2 P_a}{(Hs + V_0)m} z}$$

$$\text{Ce qui est l'équation d'un OH de période propre } T_0 ; \boxed{T_0^2 = \frac{4\pi^2 m (V_0 + Hs)}{\gamma s^2 P_a}}$$

Question 7. $z(0) = 0$ et $dz/dt(0) = 0$ conduit à $z(t) = \boxed{\frac{g}{\omega_0^2} (1 - \cos(\omega_0 t))}$ avec $\omega_0 = 2\pi/T_0$.

Question 8. $z_{\max} = 2g/\omega_0^2$ (quand le cosinus vaut -1). La mesure de z_{\max} permet de déterminer ω_0 donc γ .

I.3. Mesures et exploitation en régime libre

Question 9.
$$T_k^2 = \frac{4\pi^2 m(V_{0i} + kV_1 + Hs)}{\gamma s^2 P_a} = \frac{4\pi^2 m(V_{0i} + Hs)}{\gamma s^2 P_a} + k \frac{4\pi^2 mV_1}{\gamma s^2 P_a}.$$

On obtient une **droite** en traçant T_k^2 en fonction de k de pente $\frac{4\pi^2 mV_1}{\gamma s^2 P_a}$. La mesure de la pente permet de remonter à la valeur de γ . Cette méthode est plus précise qu'une seule mesure car prend en compte plusieurs points de mesure.

Question 10. Pour garder le signal obtenu à l'écran car phénomène **transitoire** donc serait sinon effacé au balayage suivant.

Question 11. $T = 0,7$ s (on mesure sur plusieurs périodes pour plus de précision).

On peut négliger $H*s$ devant V_0 dans l'AN :

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m V_0}{s^2 P_a T^2} = \frac{4 * 10^{-3} * 17.10^{-3} * 4.10^{-3}}{4.10^{-8} * 10^5 * 0,49} = \frac{0,17 * 4}{0,49} \approx \frac{0,7}{0,5} \approx 1,4.$$

C'est la valeur attendue pour un GPD.

NB : en l'absence de calculatrice, on sera tolérant sur le résultat numérique trouvé.

Question 12. Les oscillations observées sont amorties par les frottements fluides (mouvement dans l'air) et solides (sur les parois).

Question 13. $(P_a - P)s - \lambda \dot{z} + mg = m\ddot{z}$ soit encore
$$g = \ddot{z} + \frac{\lambda}{m} \dot{z} + \gamma \frac{s^2 P_a}{(Hs + V_0)m} z.$$

Question 14. En identifiant, on trouve le facteur de qualité $Q = m\omega_0/\lambda$. La pulsation propre ω_0 est homogène à l'inverse d'un temps et s'exprime en rad/s. Le facteur de qualité est sans dimension, ce qu'on retrouve en comparant les dimensions des différents termes dans l'équation de l'OHA.

Pour avoir des oscillations amorties, il faut que le discriminant $\Delta = \omega_0^2(1/Q^2 - 4)$ soit négatif donc que $Q > 1/2$.

Question 15. $T = 2\pi/\Omega$ où Ω est la valeur absolue de la partie imaginaire des racines de l'équation

caractéristique liée à l'équation différentielle :
$$T = \frac{2\pi}{\omega_0 \sqrt{1 - 1/4Q^2}}.$$

b est la partie réelle des racines de l'équation caractéristique soit $b = -\omega_0/2Q$.

Au bout de Q oscillations, $t = QT$ dont $A(t) = A \exp(-\omega_0 T/2) \approx A e^{-\pi}$ car T voisin de T_0 car Q est suffisamment grand et alors $\omega_0 T_0 = 2\pi$. On lit sur la figure 3 que $e^{-3} = 0,05$ donc l'amplitude ne vaut plus que 5% de l'amplitude initiale donc devient négligeable.

Il y a cinq oscillations bien visibles donc Q est voisin de **5** (la réponse 6 est aussi acceptable).

A la question 11, on a mesuré la pseudo-période et on l'a assimilée à la période propre. Or $\sqrt{1 - 1/4Q^2} = \sqrt{1 - 1/100} = \sqrt{99/100}$ est très proche de 1 donc **écart minime**.

I.4. Etude en régime forcé

Question 16.
$$-\omega^2 \underline{Z} + \frac{\omega_0}{Q} j\omega \underline{Z} + \omega_0^2 \underline{Z} = \frac{F_0}{m}$$
 soit
$$\underline{Z} = \frac{F_0}{m \left(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{\omega_0}{Q} j\omega \right)}.$$

On prend le module pour avoir l'amplitude : $Z_0 = \frac{F_0}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2\omega_0^2}{Q^2}}} = \frac{F_0}{m\omega_0^2\sqrt{(1-u^2)^2 + \frac{u^2}{Q^2}}}$.

Question 17.

Quand $u \rightarrow \infty$, $Z_0 \rightarrow 0$.

Quand $u \rightarrow 0$, $Z_0 \rightarrow F_0/m\omega_0^2$.

Regardons si Z_0 admet un maximum ou non. Pour cela, on calcule dZ_0/du :

$$\frac{dZ_0}{du} = -\frac{F_0}{m\omega_0^2} \frac{1}{2} \frac{-4u(1-u^2) + 2u/Q^2}{\left[(1-u^2)^2 + \frac{u^2}{Q^2}\right]^{3/2}}$$

Remarque : comme le numérateur de Z_0 est constant, on peut se contenter d'étudier le carré de l'expression sous la racine au dénominateur, ce qui ne change pas la discussion mais allège les écritures.

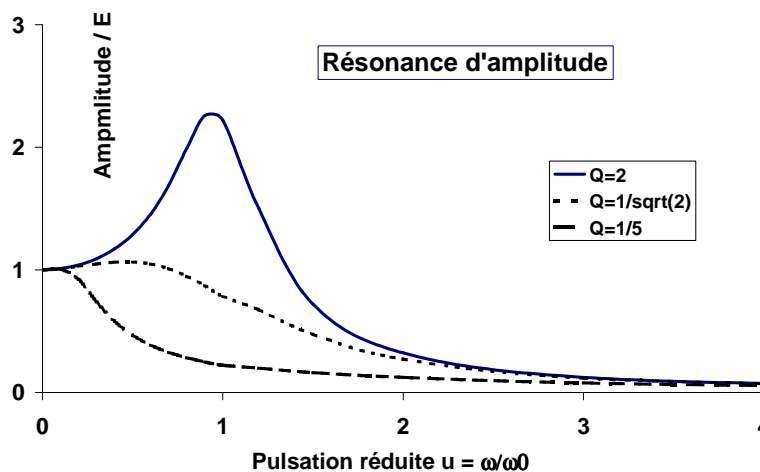
Cette dérivée s'annule si $-4u(1-u^2) + 2u/Q^2 = 0$ soit $2(1-u^2) = 1/Q^2$ soit $u_r = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$. Cette

racine existe si $1 - \frac{1}{2Q^2} > 0$ donc si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$. Vu les valeurs extrémales de Z_0 cet extremum est forcément un maximum.

Si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$, il y a **résonance d'amplitude**, elle a lieu pour $u = u_r < 1$ donc la fréquence de

résonance d'amplitude est inférieure à la fréquence propre de l'OH. Toutefois si Q est grand, $u_r \approx 1$ donc $\omega_r \approx \omega_0$.

Si $Q < \frac{1}{\sqrt{2}}$, l'amplitude décroît toujours quand la pulsation d'excitation ω augmente.



Question 18. Pour Q valant quelques unités, le maximum d'amplitude se produit pour $\omega_r \approx \omega_0$. On peut donc chercher la pulsation pour laquelle l'amplitude des oscillations est maximale : ce sera ω_0

puis on utilise $\omega_0 = \sqrt{\gamma \frac{s^2 P_a}{(Hs + V_0)m}}$ pour trouver γ .

II. Deuxième partie: étude du capteur de pression

Question 19. Un amplificateur opérationnel idéal vérifie $i_+ = i_- = 0$ (seule relation attendue). On peut aussi dire qu'il a une **résistance d'entrée infinie**. Sa **résistance de sortie est nulle** et son **gain différentiel infini**

Un amplificateur opérationnel idéal en régime *linéaire* vérifie $\epsilon = 0$.

Question 20. Comme $\epsilon_1 = 0$, on a $u_F = u_G$ (**suiveur de tension**). Ce montage « isole » le point F de ce qu'il y a avant l'AO : u_F sera le même quel que soit le courant débité par AO1.

Question 21. Théorème de Millmann au point G :

$$u_G = \frac{\frac{-E}{R_2 + \alpha R_1} + \frac{E}{R_2 + (1-\alpha)R_1}}{\frac{1}{R_2 + \alpha R_1} + \frac{1}{R_2 + (1-\alpha)R_1}} = -E \frac{R_2 + (1-\alpha)R_1 - (R_2 + \alpha R_1)}{R_2 + \alpha R_1 + R_2 + (1-\alpha)R_1} = E \frac{(2\alpha - 1)R_1}{2R_2 + R_1}$$

Ce qui se trouve aussi à l'aide d'un diviseur de tension :

$$u_G = 2E \frac{R_2 + \alpha R_1}{2R_2 + R_1} - E = E \frac{(2\alpha - 1)R_1}{2R_2 + R_1}$$

Question 22. $V_{2-} = \frac{V_C + \frac{V_{3-}}{\frac{R_3}{R_3} + \frac{R_4}{R_4}}}{\frac{R_3}{R_3} + \frac{R_4}{R_4}}$ et $V_{3-} = \frac{V_D + \frac{V_{2-}}{\frac{R_3}{R_3} + \frac{R_4}{R_4}}}{\frac{R_3}{R_3} + \frac{R_4}{R_4}}$ d'où

$$\frac{V_C}{R_3} - \frac{V_D}{R_3} = V_{2-} \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) - \frac{V_{3-}}{R_4} - V_{3-} \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) + \frac{V_{2-}}{R_4}$$

AO en régime linéaire donc $V_{2-} = V_A$ et $V_{3-} = V_B$ d'où :

$$\frac{V_C}{R_3} - \frac{V_D}{R_3} = V_A \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) - \frac{V_B}{R_4} - V_B \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \right) + \frac{V_A}{R_4} = u_P \left(\frac{1}{R_3} + \frac{2}{R_4} \right) \text{ soit } \boxed{A = 1 + \frac{2R_3}{R_4}}$$

Question 23. En faisant la différence le bruit disparaîtra puisqu'il est le même en A et B. C'est important car le signal est faible !

Question 24. AO4 idéal en régime linéaire donc $V_{4+} = V_{4-}$ soit

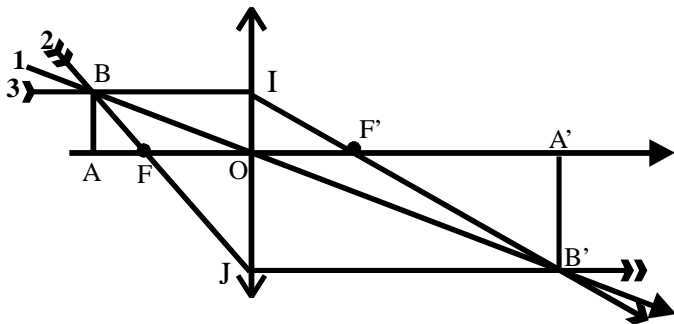
$$\frac{V_C + \frac{u_F}{R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R}} = \frac{U_s + \frac{V_D}{R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R}} \text{ soit } V_C + u_F = u_s + V_D \text{ d'où } u_s = Au_P + u_F \text{ soit } \boxed{u_s = \left(1 + \frac{2R_3}{R_4} \right) u_P + \frac{(2\alpha - 1)R_1}{R_1 + 2R_2} E}$$

Question 25. $u_P = \beta P + U_0$ donc $u_s = \left(1 + \frac{2R_3}{R_4} \right) \beta P - \left(1 + \frac{2R_3}{R_4} \right) U_0 + \frac{(2\alpha - 1)R_1}{R_1 + 2R_2} E$ donc u_s

proportionnelle à P si $\left(1 + \frac{2R_3}{R_4} \right) U_0 + \frac{(2\alpha - 1)R_1}{R_1 + 2R_2} E = 0$.

III. Troisième partie : photographier l'expérience

Question 26.



Question 27. ABF et OFJ sont semblables donc $\frac{\overline{OJ}}{\overline{AB}} = -\frac{\overline{OF}}{\overline{FA}} = \frac{f'}{\overline{FA}}$. Comme $OJ = A'B'$, il vient

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{f'}{\overline{FA}}$$

De même, $A'B'F'$ et $OF'I$ sont semblables donc $\frac{\overline{OI}}{\overline{A'B'}} = -\frac{\overline{OF'}}{\overline{F'A'}} = -\frac{f'}{\overline{F'A'}}$. Comme $OI = AB$, il vient

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = -\frac{\overline{F'A'}}{f'}$$

En égalant les deux expressions de γ , on trouve la relation de conjugaison de Descartes :

$$\overline{F'A'} \cdot \overline{FA} = -f'^2$$

Question 28. L'image sur la pellicule mesure au maximum 50 mm soit un grandissement de $-50 \cdot 10^{-3}$. Donc $\overline{F'A'} = 5 \cdot 10^{-2} * 50 = 2,5 \text{ mm}$ d'où $\overline{FA} = -2,5 \cdot 10^3 / 2,5 = 1 \cdot 10^3 \text{ mm}$: le dispositif doit être à plus de 1 m de l'appareil.

III.2. Quel diaphragme utiliser ?

Question 29. La vitesse maximale de la bille vaut $\omega A = 0,1 * 2 * \pi / 1 = 0,6 \text{ m.s}^{-1}$ où A est l'amplitude des oscillations.

Question 30. Quand elle va le plus vite, la bille parcourt $d = 1 \text{ mm}$ en $d / (\omega A) = 10^{-3} / 0,6 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$. La durée de la prise de vue doit être inférieure à cela $\tau_{\max} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

Question 31. La quantité de lumière atteignant la pellicule est proportionnelle à la surface donc à D^2 et à la durée d'exposition $D^2 \tau = D'^2 \tau'$. De plus pour avoir une photo sans flou de bougé, il faut $\tau' < \tau'_{\max}$ donc $D'^2 > 100 * 4 \cdot 10^{-3} / 1,7 \cdot 10^{-3} = 250 \text{ mm}^2$. $D' > 16 \text{ mm}$.

III.3. profondeur de champ

Question 32. voir dessin

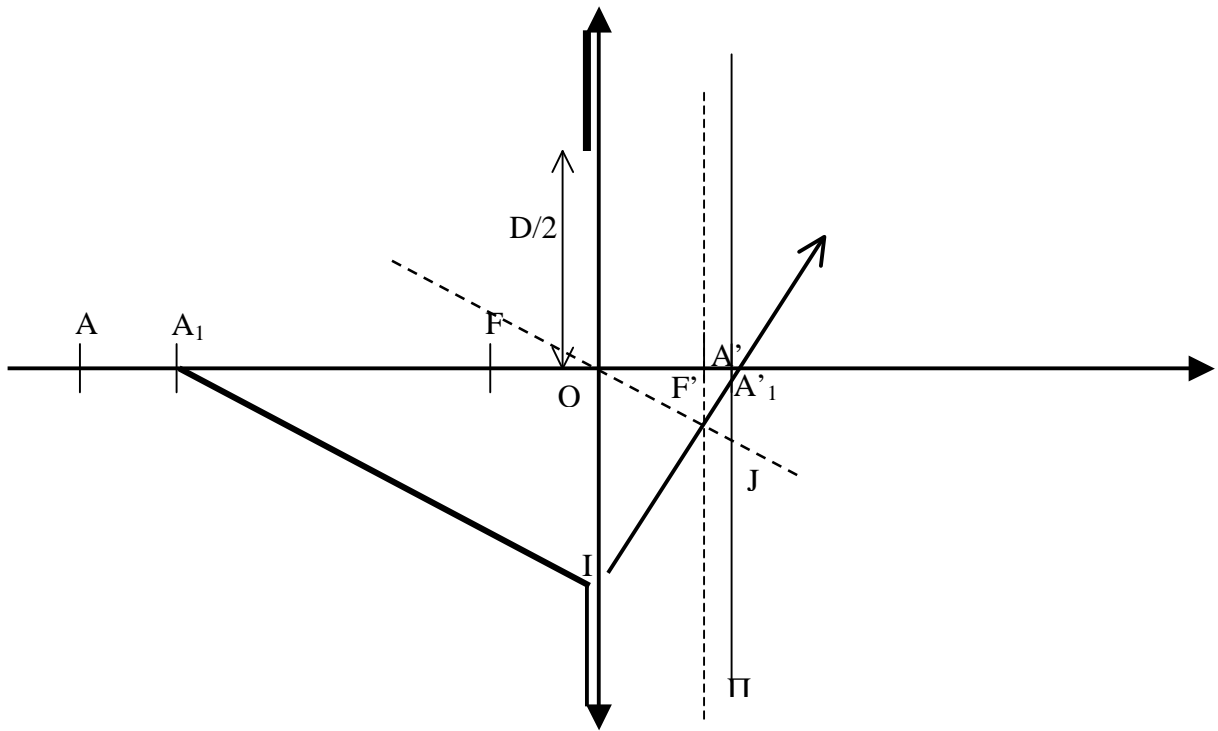
Question 33. On a $\frac{r}{D/2} = \frac{A'A'_1}{OA'_1}$

Question 34. Comme on l'a vu plus haut (dessin de la question 32) A'_1 est proche de F' donc

$$A'A'_1 = OA'_1 \frac{r}{D/2} \approx 50 \cdot 10^{-3} \frac{10^{-5}}{7,5 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Question 35. Avec une section de tube de 2 cm^2 , la bille a un diamètre d'environ 8 mm donc cette profondeur de champ suffit pour voir la bille nette.

Par contre si on veut voir aussi un peu le dispositif, cette profondeur de champ est un peu juste. On peut accepter l'une ou l'autre réponse si elle est argumentée.

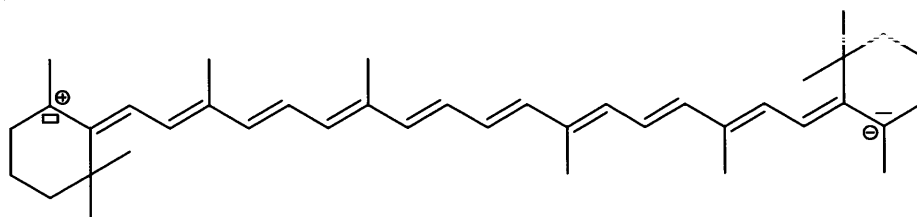


CHIMIE

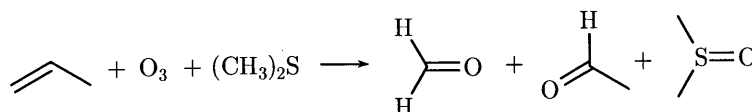
Partie A. Autour du β -carotène

7 A.1 Étude de la structure du β -carotène

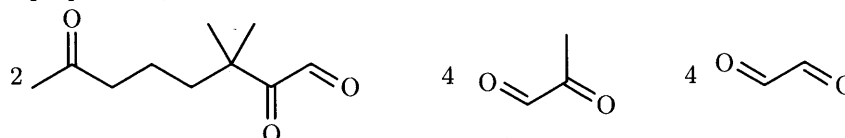
- 1 **Q1.** La molécule de β -carotène admet un centre de symétrie, elle n'est pas chirale.
- 1 **Q2.** Le carbone indiquée forme deux liaisons simples et une liaison double. D'après la théorie VSEPR il est de type AX_3E_0 ce qui correspond à une géométrie trigonale plane (0,5 pt). Les angles entre les liaisons sont de l'ordre de 120° (0,5 pt).
- 1 **Q3.** La double liaison notée 1 est (*Z*) (0,5 pt)
La double liaison notée 2 est (*E*). (0,5 pt)
- 1 **Q4.** On peut écrire la formule mésomère :



- 1 **Q5.** La réaction d'ozonolyse en présence d'un réducteur a pour bilan global : (0,5 pt si uniquement méthanal et éthanal)

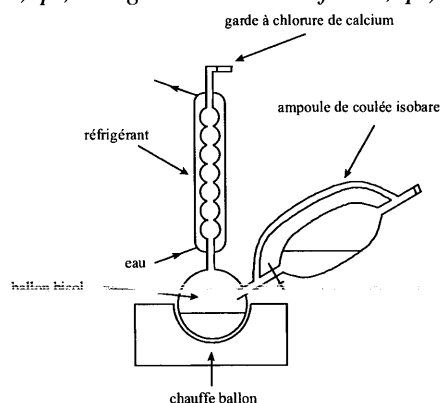


- 2 **Q6.** L'ozonolyse du β -carotène en présence d'un réducteur conduit aux molécules suivantes : (1 pt pour les molécules, 1 pt pour les proportions)



11 A.2 Synthèse « Roche »

- 3 **Q7.** On forme l'organomagnésien en faisant réagir le bromoéthane sur du magnésium métallique. Il faut travailler dans des conditions rigoureusement anhydres. La verrerie est passée à l'étuve, le solvant est anhydre, on ajoute des gardes à CaCl_2 pour éviter que l'humidité de l'air pénètre dans le montage. On ajoute l'halogénoalcane par une ampoule de coulée isobare afin qu'il soit toujours en défaut pour éviter le couplage de Würtz. (anhydre 0,5pt, halogénoalcane en défaut 0,5pt)

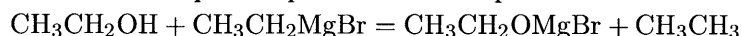


(1pt) (vérifier la présence d'une ampoule de coulée isobare, garde à CaCl_2 , réfrigérant -0,5pt par oubli)

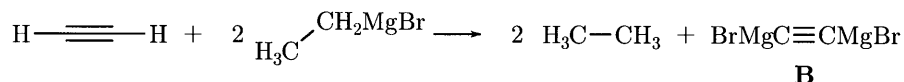
Il faut utiliser un solvant **polaire aprotique, base de Lewis** (0,5 pt pour 2 au moins des 3 termes) afin de stabiliser l'organomagnésien formé. On utilise très souvent l'éthoxyéthane (éther) ou le THF. (0,5 pt si au moins un)

Pour les questions Q8, Q10 et Q11, l'écriture des alcoolates de bromuremagnésium sous forme ionique est acceptée.

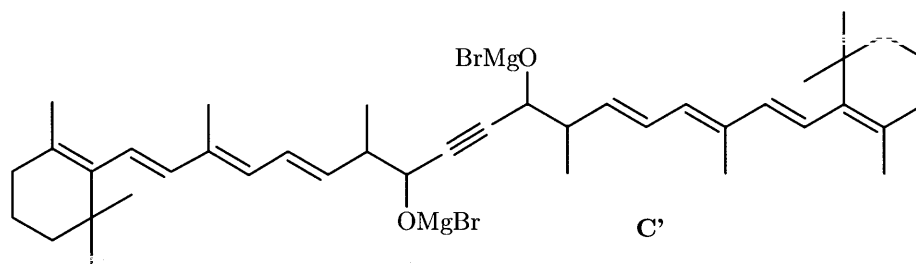
- 1 **Q8.** L'organomagnésien est une base forte qui va déprotonner l'alcool pour former l'alcoolate.



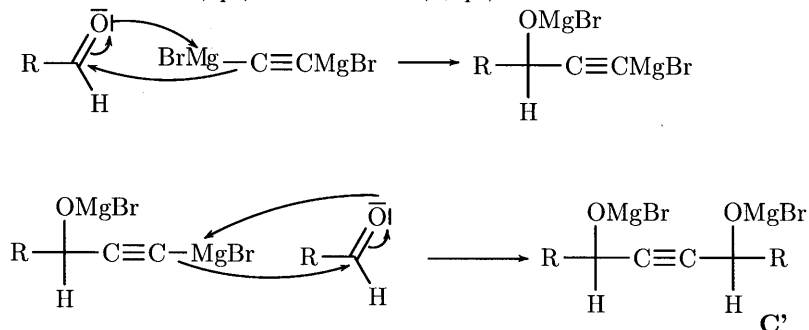
- 1 **Q9.** La réaction de formation de **B** est une réaction acide base entre l'organomagnésien et les protons acides de l'acétylène.



- 1 **Q10.** La structure de **C'** est :



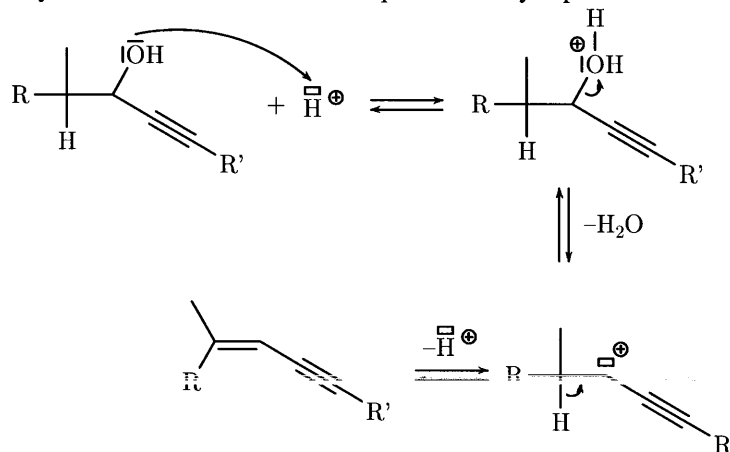
- 2 **Q11.** Le mécanisme de la réaction est : (1pt) 1^{re} addition + (0,5pt) 2^e addition



Au cours de cette réaction, c'est le caractère nucléophile de **B** qui intervient. (0,5pt)

- 1 **Q12.** Le passage de **C** à **D** est une déshydratation. (0,5 pt) Celle-ci se fait assez facilement car elle conduit à une double liaison conjuguée avec les autres doubles liaisons de la molécule et la triple liaison. (0,5 pt)

- 2 **Q13.** Le mécanisme de la déshydratation est un mécanisme équilibré catalysé par H^+ :



10 **A.3 Mécanisme d'oxydation du β -carotène**

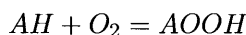
1 **Q14.** L'intermédiaire formé dans la première étape est consommé puis reformé dans les étapes 2 et 3, il s'agit donc d'un **mécanisme en chaîne**. (0,5 pt)

L'étape 1 est l'étape d'initiation ou d'amorçage

Les étapes 2 et 3 sont les étapes de propagation

L'étape 4 est une étape de terminaison (0,5 pt pour l'ensemble des étapes)

1 **Q15.** Le bilan est la somme des étapes de propagation :



1 **Q16.** $v = \frac{d[AOOH]}{dt} = v_3 = k_3[AH][AO_2^\bullet]$

2 **Q17.** Si un intermédiaire est très réactif (il est consommé très rapidement), sa concentration dans le milieu reste faible et après une période transitoire, sa concentration reste constante dans le milieu. L'approximation des états quasi-stationnaire consiste à supposer cette concentration constante, la vitesse de formation de l'intermédiaire est alors quasi **nulle**. 0,5 pt

On note v_i la vitesse de l'acte élémentaire i .

$$\frac{d[AO_2^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \simeq 0 \quad (0,5 \text{ pt}) \quad \text{et} \quad \frac{d[A^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \simeq 0 \quad (0,5 \text{ pt})$$

On en déduit $v_1 = 2v_4$ soit $[AO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}([AH][O_2])^{1/2}$

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [AH]^{3/2} [O_2]^{1/2} \quad (0,5 \text{ pt})$$

1 **Q18.** La vitesse admet un ordre global de 2, 3/2 par rapport à AH et 1/2 par rapport à O_2 .

1 **Q19.** $k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$

1 **Q20.** Pour une réaction de constante de vitesse k la loi d'Arrhénius s'écrit $k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ d'où

$$A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} \quad \text{et} \quad E_A = E_{A3} + \frac{E_{A1} - E_{A4}}{2}$$

$$A = 3\sqrt{5} \cdot 10^{11} = 7 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (0,5 \text{ pt}) \quad \text{et} \quad E_A = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5 \text{ pt})$$

1 **Q21.** L'AEQS appliquée à AO_2^\bullet devient $v_2 - v_3 - 2v_4 + v_5 \simeq 0$

d'où $v_1 + v_5 = 2v_4$ soit $k_1[AH][O_2] + k_5[AOOH][O_2] = 2k_4[AO_2^\bullet]^2$

$$v = v_3 = k_3[AH] \sqrt{\frac{k_5[AOOH][O_2] + k_1[AH][O_2]}{2k_4}}$$

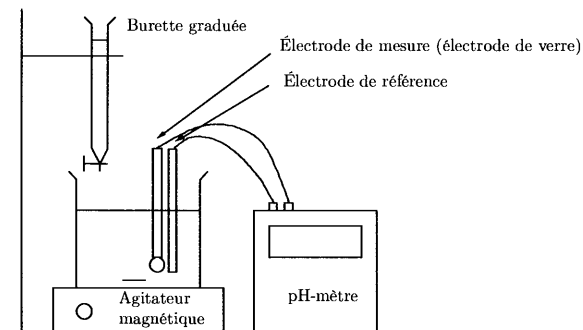
1 **Q22.** Cette nouvelle loi de vitesse est sans ordre courant.

À $t = 0$, $[AOOH] = 0$ donc $v_0 = k_3[AH]_0 \sqrt{\frac{k_1[AH]_0[O_2]_0}{2k_4}}$ on retrouve l'expression de la question 18. La réaction admet un ordre initial global de 2, 3/2 par rapport à AH et 1/2 par rapport à O_2 .

On constate que la vitesse de la réaction augmente quand le produit AOOH se forme, ce qui signifie bien que la réaction est autocatalysée.

Partie B. Trois approches du dosage d'un mélange d'acides

6 B.1 Dosage pH-métrique

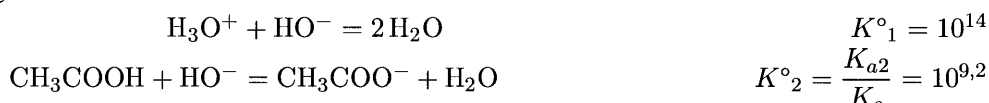


1 Q23.

On utilise deux électrodes, une électrode de mesure du pH (électrode de verre) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé ou électrode au chlorure d'argent).

1 Q24. Un pH-mètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence. Or cette différence de potentiel est une fonction affine du pH : $\Delta E = a + b \text{pH}$. L'étalonnage permet de fixer les valeurs de a et b afin que la valeur lue corresponde bien au pH de la solution.

1 Q25. Les réactions de titrages sont



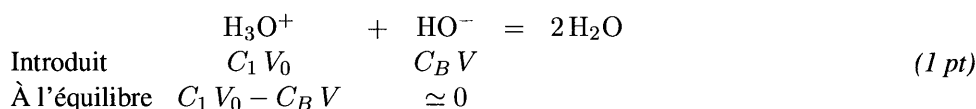
2 Q26. À la première équivalence, $C_1 V_0 = C_B V_{E1}$ (0,5 pt) soit $C_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,5 pt)
À la deuxième équivalence,

$$C_B (V_{E2} - V_{E1}) = C_2 V_0 \quad (0,5 \text{ pt}) \quad \text{soit} \quad C_2 = \frac{1,76}{25} \simeq 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (0,5 \text{ pt})$$

1 Q27. Le $\text{p}K_a$ est obtenu à la demi-équivalence du dosage de l'acide éthanoïque, soit pour $V = \frac{27,6 + 10}{2} = 18,8 \text{ mL}$. On trouve $\text{p}K_a = 4,8$

11 B.2 Méthode de Gran

2 Q28. On dresse un tableau d'avancement



d'où
$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{2 V_0 + V}} \quad (1 \text{ pt}) \quad \text{ou} \quad 10^{-\text{pH}} = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{2 V_0 + V}$$

1 Q29. $(2 V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = C_1 V_0 - C_B V$

En utilisant la relation à la première équivalence $C_1 V_0 = C_B V_{E1}$

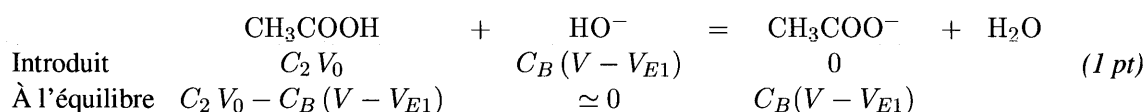
On obtient $(2 V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = C_B (V_{E1} - V)$

Il s'agit de l'équation d'une droite, elle coupe l'axe des abscisses pour $C_B (V_{E1} - V) = 0$ soit $V = V_{E1}$.

Cette droite est de pente $-C_B$ et d'ordonnée à l'origine $C_B V_{E1}$.

1 Q30. D'après la figure 2, $V_{E1} = 10,2 \text{ mL}$ et $C_1 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 Q31. On dresse le tableau d'avancement



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]c^\circ} \quad \text{avec } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ K_a \frac{C_2 V_0 - C_B (V - V_{E1})}{C_B (V - V_{E1})}$$

À la deuxième équivalence on a la relation $C_2 V_0 = C_B (V_{E2} - V_{E1})$

ce qui donne

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(V_{E2} - V_{E1}) - (V - V_{E1})}{(V - V_{E1})} \quad (1 \text{ pt})$$

1 **Q32.** En introduisant $V' = V - V_{E1}$ la relation de la question précédente devient

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(V_{E2} - V_{E1}) - V'}{V'} \quad \text{soit } V' \cdot 10^{-\text{pH}} = K_a [(V_{E2} - V_{E1}) - V']$$

La courbe $V' \cdot 10^{-\text{pH}} = f(V')$ est une droite qui coupe l'axe des abscisses pour $(V_{E2} - V_{E1}) - V' = 0$ soit $V' = V_{E2} - V_{E1}$

1 **Q33.** Graphiquement $V_{E2} - V_{E1} = 17,6 \text{ mL}$.

$$\text{soit } C_2 = \frac{0,1 \times 17,6}{25} = 7,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \simeq 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1 **Q34.** On constate que la méthode de Gran permet d'obtenir le volume équivalent avec une meilleure précision car il correspond à l'intersection d'une droite avec l'axe des abscisses. On constate aussi qu'il n'est pas nécessaire de resserrer les points au niveau de l'équivalence pour obtenir une bonne précision.

2 **Q35.** Le K_a est la pente de la droite (1 pt) de la figure 4, on trouve :

$$K_a = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{17,6 - 7,6} = 2 \cdot 10^{-5} \simeq 10^{-4,7} \quad (1 \text{ pt})$$

5 B.3 Dosage conductimétrique

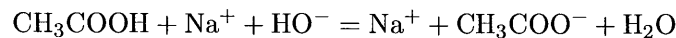
1 **Q36.** En déterminant l'intersection des portions de droite on trouve $V_{E1} = 10,0 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 27,7 \text{ mL}$. On en déduit $C_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 **Q37.** – Avant la première équivalence, la réaction de dosage est :



Au niveau de la conductivité, tout se passe comme si on remplace un ion H_3O^+ par un ion Na^+ . Or $\lambda^\circ(\text{Na}^+) \ll \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$, ce qui explique que la courbe soit une portion de droite décroissante. (0,5 pt)

– Entre V_{E1} et V_{E2} , la réaction de dosage est :



On ajoute les ions Na^+ et les ions HO^- sont consommés par CH_3COOH pour former les ions acétate CH_3COO^- . La concentration en ions dans la solution augmente, donc la conductivité augmente. (0,5 pt)

– Au delà de V_{E2} , la soude ajoutée ne réagit plus, on ajoute donc des ions Na^+ et HO^- dans la solution, la conductivité de la solution **augmente**. Or $\lambda^\circ(\text{HO}^-) > \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ce qui explique que la pente est plus importante au delà de V_{E2} . (0,5 pt) pente positive + (0,5 pt) augmentation

1 **Q38.** L'ajout d'un grand volume d'eau permet de négliger la variation de volume de solution au cours du dosage. La courbe de conductivité est alors formée de portions de droites.

1 **Q39.** L'intérêt du dosage conductimétrique est qu'il n'est pas nécessaire de resserrer les points au niveau de l'équivalence pour déterminer avec précision les volumes équivalents, on les obtient par l'intersection des portions de droite.

