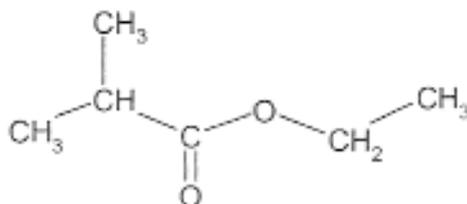


## EXERCICE I. SYNTHÈSE D'UN ARÔME DE FRAISE (2,5 points)

Diverses espèces chimiques sont responsables de l'odeur ou de la saveur des aliments. On désire synthétiser le 2-méthylpropanoate d'éthyle, ester à l'odeur de fraise dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



### 1. Comment peut-on obtenir cet ester ?

- 1.1. La formule semi-développée de cet ester est donnée en **annexe figure 1 page 8** (à rendre **avec la copie**). Entourer le groupe caractéristique de la fonction ester.
- 1.2. Écrire la formule semi-développée de l'acide carboxylique, noté A, permettant de synthétiser cet ester.
- 1.3. Indiquer le nom et la formule semi-développée de l'alcool, noté B, permettant de synthétiser cet ester.
- 1.4. Écrire l'équation de la réaction d'estérification correspondante.
- 1.5. Citer deux caractéristiques des transformations associées à cette réaction.

### 2. Comment peut-on améliorer cette synthèse ?

Afin de synthétiser cet ester au laboratoire, on introduit une quantité de matière  $n_A = 1,00$  mol de l'acide A et un volume  $V_B = 58,4$  mL de l'alcool B. On ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe à reflux ce mélange.

#### Données :

Masse volumique de l'alcool B :  $\mu_B = 0,789$  g mL<sup>-1</sup>

Masse molaire de l'alcool B :  $M_B = 46,07$  g.mol<sup>-1</sup>

- 2.1. Calculer la quantité de matière  $n_B$  d'alcool B introduite initialement dans le mélange.
- 2.2. Le mélange réalisé est-il équimolaire ? Justifier la réponse.
- 2.3. Quel est l'intérêt de chauffer le mélange réactionnel ?
- 2.4. Pour cette synthèse, l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Donner la définition d'un catalyseur.
- 2.5. *Pour améliorer le rendement de cette synthèse, on peut remplacer l'acide carboxylique A par un de ses dérivés.*  
À quelle famille appartient ce dérivé ?
- 2.6. Quelle autre méthode pourriez-vous proposer pour améliorer le rendement de cette synthèse ?

## EXERCICE II. HISTOIRES DE PÊCHE (9,5 points)

Le casting -ou lancer de compétition- est une épreuve de pêche qui consiste pour le compétiteur à lancer sa ligne aussi loin et aussi précisément que possible. Cette technique consiste à lancer un plomb d'une centaine de grammes à l'aide d'une canne et d'un moulinet. Le record de France, établi pour un plomb de 150 g est de 263,01 m.

Lors de son passage à la verticale du pêcheur, le plomb est à une altitude  $h = 6,00$  m et possède une vitesse  $\vec{v}_H$  faisant un angle  $\alpha$  avec l'horizontale.

Le mouvement du plomb, objet sphérique, s'effectue dans un champ de pesanteur uniforme.

### Données :

Intensité de pesanteur  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Masse du plomb  $m = 1,50 \times 10^{-1} \text{ kg}$

Vitesse initiale  $v_H = 44,4 \text{ m.s}^{-1}$

Inclinaison  $\alpha = 50,0^\circ$

Hauteur du projectile au moment du lancer  $h = 6,00$  m

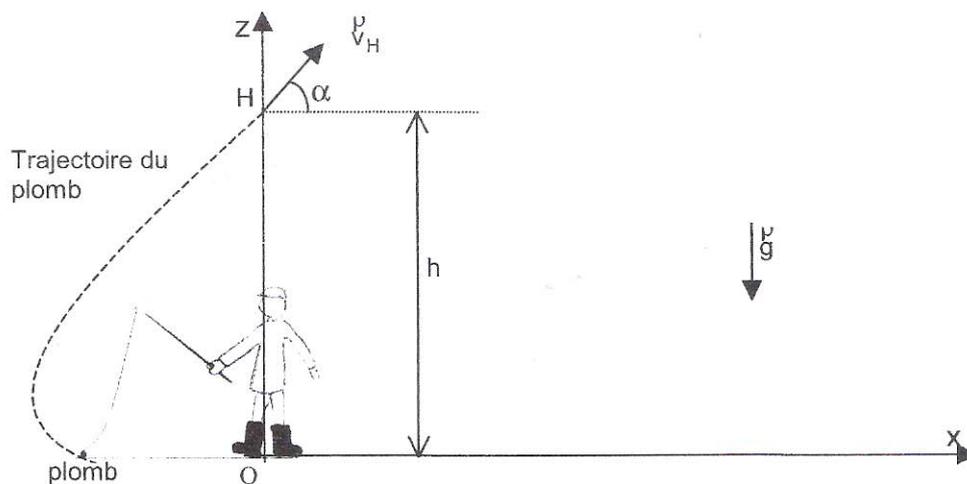
Masse volumique de l'air  $\rho_{\text{air}} = 1,3 \text{ kg.m}^{-3}$

Volume du plomb  $V = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

Les parties 1 et 2 sont indépendantes et peuvent être traitées séparément

### 1. Première partie : Etude du mouvement du plomb après passage à la verticale du pêcheur :

Le système étudié est le plomb. Dans cette phase du mouvement, la tension du fil sera négligée par rapport aux autres forces. On se propose, en situation de compétition, de déterminer les caractéristiques (vitesse, accélération et position) du plomb lors de son arrivée au sol. Les frottements de l'air sur le plomb seront négligés dans cette étude. Le champ de pesanteur  $\vec{g}$  est parallèle à l'axe Oz. La situation est représentée sur la figure ci-dessous.



- 1.1. Donner les caractéristiques (direction, sens et expression littérale permettant de calculer leur valeur) du poids  $\vec{P}$  et de la poussée d'Archimède  $\vec{P}_A$ .
- 1.2. Peut-on négliger la poussée d'Archimède par rapport au poids ? Justifier votre réponse.

- 1.3. Détermination de la vitesse du plomb lorsqu'il arrive au sol. Le plomb est assimilé dans la suite du sujet à un objet ponctuel.

1.3.1. *Le choix des états de référence est tel que : l'énergie potentielle de pesanteur  $E_{pp}$  est nulle au niveau du sol .*

Exprimer l'énergie potentielle de pesanteur  $E_{pp}(H)$  du plomb lors de son passage à la verticale du pêcheur.

1.3.2. Exprimer l'énergie cinétique  $E_c(H)$  du plomb lors de son passage à la verticale du pêcheur.

1.3.3. Dédire des deux questions précédentes, l'expression de l'énergie mécanique  $E_m(H)$  du plomb lorsqu'il passe à l'altitude  $h$ .

1.3.4. *Dans le cadre d'une chute libre, utiliser la conservation de l'énergie mécanique pour montrer que la vitesse du plomb a pour expression  $v_S = \sqrt{2gh + v_H^2}$  lorsqu'il touche le sol.*

Calculer sa valeur.

- 1.4. En appliquant la deuxième loi de Newton dans le cadre de la chute libre, déterminer les coordonnées  $a_x$  et  $a_z$  du vecteur accélération du centre d'inertie du plomb dans le repère  $xOz$ .

- 1.5. Exprimer les coordonnées  $v_x(t)$  et  $v_z(t)$  du vecteur vitesse du centre d'inertie du plomb dans le repère d'espace  $xOz$ . L'origine des dates étant repérée par l'instant de passage à la verticale du pêcheur en  $H$ .

- 1.6. En déduire l'expression de la vitesse  $v(t)$  du plomb en fonction des paramètres  $v_H$ ,  $t$ ,  $g$  et  $\alpha$ . On rappelle que  $v^2 = v_x^2 + v_z^2$  et  $(\cos \alpha)^2 + (\sin \alpha)^2 = 1$ .

- 1.7. En utilisant l'expression démontrée dans la question 1.3.4., montrer que la durée de chute satisfait à l'équation :  $g^2 t^2 - 2g v_H t \sin \alpha - 2gh = 0$

Vérifier que la durée de chute est de 7,11 s.

- 1.8. Dans le repère d'espace  $xOz$ ,  $x(t)$  et  $z(t)$  sont les coordonnées de position du plomb. Montrer que les équations horaires du mouvement s'expriment sous la forme :

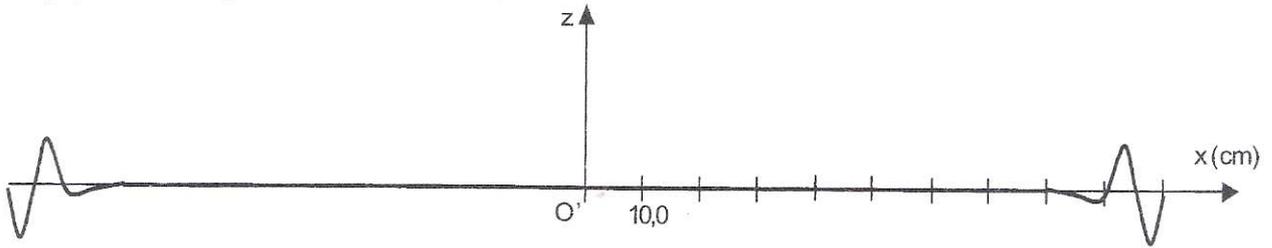
$$x(t) = v_H t \cos \alpha$$

$$z(t) = -\frac{1}{2} g t^2 + v_H t \sin \alpha + h$$

- 1.9. En déduire la valeur de la distance  $x_{max}$  atteinte par le plomb dans les conditions du lancer.
- 1.10. Dédire l'équation de la trajectoire du centre d'inertie du plomb à partir des équations horaires du mouvement.
- 1.11. Quelle est la nature de la trajectoire du plomb ?
- 1.12. En utilisant l'expression de l'équation de la trajectoire, indiquer les paramètres de lancement qui jouent un rôle dans le mouvement ultérieur du projectile.

## 2. Deuxième partie : propagation des ondes

En situation de pêche, le plomb arrive dans l'eau au point  $O'$  à l'issue du lancer. La date de l'impact est notée  $t_0 = 0$  s. On observe alors un phénomène se propageant à la surface de l'eau dont une vue en coupe, à une date  $t$ , est donnée ci-dessous.



- 2.1. Donner la définition d'une onde mécanique progressive.
- 2.2. L'onde se propageant à la surface de l'eau est-elle transversale ou longitudinale ? Justifier votre réponse.
- 2.3. L'onde considérée est-elle périodique ? Justifier votre réponse.
- 2.4. *L'onde atteint une feuille située en  $x_1 = 2,00 \cdot 10^{-1}$  m à la date  $t_1 = 2,00$  s. Afin de simplifier l'exercice, la feuille est considérée comme ponctuelle.*
  - 2.4.1. Déterminer la célérité de l'onde considérée.
  - 2.4.2. A partir du schéma de coupe donné précédemment, déterminer la date  $t'$  à laquelle la feuille sera à nouveau immobile à la surface de l'eau ?
- 2.5. *Lors de l'impact du plomb à la surface de l'eau, il se produit un son bref se propageant dans l'air et dans l'eau. La célérité du son dans l'air est  $v_{\text{air}} = 340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience.*
  - 2.5.1. *Une libellule perçoit le son à la date  $t_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  s.*  
Déterminer la distance entre le point d'impact  $O'$  et la libellule.
  - 2.5.2. *Un poisson situé à 30 m de l'impact perçoit le même son avec un retard  $\tau = 1,0 \cdot 10^{-2}$  s par rapport à la libellule.*  
Exprimer la date  $t_3$  à laquelle le poisson perçoit le son en fonction de  $\tau$  et  $t_2$ .  
En déduire la célérité du son dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

### EXERCICE III. ÉTUDE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE (4 points)

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un professeur propose à ses élèves de déterminer la valeur du taux d'avancement final d'une transformation en effectuant une mesure pH-métrique et une mesure conductimétrique.

#### 1. Solution de départ

Une solution commerciale, notée  $S_0$ , d'un acide AH porte les indications suivantes :

	Acide AH $c_0 = 17,5 \text{ mol.L}^{-1}$
R36/R38 : Irritant pour la peau et les yeux R37 : Irritant pour les voies respiratoires	

Pour la suite, et tant qu'il n'aura pas été identifié, l'acide contenu dans la bouteille sera noté AH et sa base conjuguée  $A^-$ .

- 1.1. Donner la définition d'une espèce acide au sens de Brønsted.
- 1.2. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler ce produit ?

#### 2. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure pH-métrique

Dans une fiole jaugée de volume  $V = 500,0 \text{ mL}$ , partiellement remplie d'eau distillée, le professeur verse avec précautions  $1,00 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  d'acide AH, puis il complète jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est notée  $S_1$ .

- 2.1. Déterminer la valeur de  $c_1$ , concentration molaire en soluté apporté de la solution  $S_1$ .
- 2.2. Compléter la ligne 1 du tableau d'avancement donné en **annexe figure 2 page 8 (à rendre avec la copie)** en écrivant l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide AH et l'eau.
- 2.3. On note  $x$  l'avancement de la réaction. Compléter les lignes 2, 3, 4 et 5 du tableau d'avancement donné en **annexe figure 2 page 8 (à rendre avec la copie)** en fonction de  $c_1$ ,  $V$ ,  $x$ ,  $x_{max}$  ou  $x_f$ .
- 2.4. Déterminer la valeur de l'avancement maximal de la réaction noté  $x_{max}$  en considérant la transformation comme totale.

Les élèves, après avoir étalonné un pH-mètre, mesurent le pH de la solution  $S_1$ : ils obtiennent  $\text{pH} = 3,1$ .

- 2.5. Quelle est la valeur de la concentration finale en ions oxonium  $\left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right]_{1,f}$  ? En déduire la valeur de l'avancement final de la réaction noté  $x_{1f}$ .
- 2.6. La transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau est-elle totale ou limitée ? Justifier.
- 2.7. Donner la définition du taux d'avancement final d'une transformation chimique.
- 2.8. Calculer la valeur du taux d'avancement final  $\tau_1$  de la transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau.

Sur leur énoncé de TP, les élèves ont à leur disposition quelques valeurs du taux d'avancement final de la réaction d'un acide sur l'eau pour des solutions de même concentration  $c_1$ .

Acide contenu dans la solution	Valeur du taux d'avancement final
Acide méthanoïque HCOOH	0,072
Acide éthanoïque CH <sub>3</sub> COOH	0,023
Acide propanoïque CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,018

2.9. Identifier l'acide contenu dans la solution  $S_0$ .

### 3. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure conductimétrique

Dans la seconde partie de la séance, le professeur donne une solution aqueuse  $S_2$  de l'acide précédent à la concentration  $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les élèves procèdent à une mesure conductimétrique sur un volume  $V_2$  de cette solution : ils trouvent une conductivité de valeur  $\sigma_2 = 1,07 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

La réaction support de cette étude est toujours la réaction de l'acide AH sur l'eau écrite à la question 2.2.

On rappelle que la conductivité  $\sigma$  d'une solution s'exprime selon la loi :  $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

où  $[X_i]$  représente la concentration molaire d'une espèce ionique exprimée en  $\text{mol.m}^{-3}$  et  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de cette espèce exprimée en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

On donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions suivants :

$$\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

3.1. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_2$  en fonction des concentrations molaires ioniques  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$  et  $[A^-]_{2,f}$ . On négligera la contribution des ions hydroxyde  $[\text{HO}^-]$ .

3.2. En déduire l'expression de  $\sigma_2$  en fonction de la concentration finale en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$  dans la solution  $S_2$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_{A^-}$  et  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ .

3.3. Calculer la valeur de la concentration finale exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$  dans la solution  $S_2$ .

On admet que le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la transformation étudiée est donné par l'expression

$$\text{suivante : } \tau_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}}{c_2}.$$

3.4. Calculer la valeur du taux d'avancement final  $\tau_2$  pour la transformation chimique entre l'acide AH et l'eau à la concentration  $c_2$ .

3.5. La valeur de  $\tau_2$  est-elle égal ou différente de celle de  $\tau_1$  calculée à la question 2.8. ? Ce résultat était-il prévisible ? Expliquer.

**ANNEXE DE L'EXERCICE I (À RENDRE AVEC LA COPIE)**

Question 1.1.

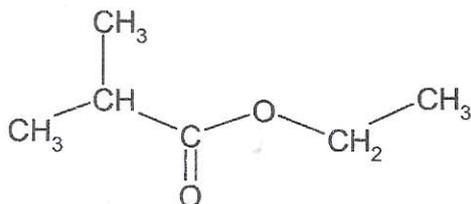


Figure 1

**ANNEXE DE L'EXERCICE III (À RENDRE AVEC LA COPIE)**

Questions 2.2. et 2.3.

Ligne 1	équation de la réaction	AH(aq) + H <sub>2</sub> O(λ) = ..... + .....			
	État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)		
Ligne 2	État initial	0			
Ligne 3	En cours de transformation	x			
Ligne 4	Etat final	x <sub>f</sub>			
Ligne 5	Etat maximal	x <sub>max</sub>			

Figure 2

### EXERCICE III. TITRAGE DES IONS DANS UNE EAU MINÉRALE (4 points)

Les eaux minérales contiennent des espèces dissoutes. La législation impose un étiquetage précisant les quantités contenues dans un litre d'eau.

Sur l'étiquette endommagée d'une bouteille d'eau minérale gazeuse, on peut lire les valeurs des concentrations massiques en ions données dans le tableau ci-dessous.

Les valeurs concernant les ions chlorure et calcium ne sont plus lisibles.

Cation	Sodium $Na^+$	Potassium $K^+$	Calcium $Ca^{2+}$	Magnésium $Mg^{2+}$
Concentration massique en $mg.L^{-1}$	1708	132	?	11
Anion	Hydrogénocarbonate $HCO_3^-$	Chlorure $Cl^-$	Sulfate $SO_4^{2-}$	Fluorure $F^-$
Concentration massique en $mg.L^{-1}$	4368	?	174	1

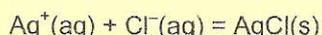
Cet exercice propose, en deux parties, deux méthodes de titrage pour retrouver les valeurs manquantes :

- un titrage par précipitation pour déterminer la concentration massique en ions chlorure  $Cl^-$ ,
- un titrage complexométrique pour déterminer la concentration massique en ions calcium  $Ca^{2+}$ .

#### 1. Première partie : titrage par précipitation des ions chlorure

On dégaze l'eau minérale par agitation et on prélève un volume  $V_1 = 20,0$  mL que l'on introduit dans un grand becher. On rajoute un volume d'environ 200 mL d'eau distillée. On plonge dans le milieu une cellule de conductimétrie. À l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ) de concentration molaire  $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ . Le mélange obtenu dans le becher est maintenu sous une agitation régulière. **La figure 2 de l'annexe page 8 (à rendre avec la copie)** donne la courbe d'évolution de la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction du volume  $V_2$  versé de la solution de nitrate d'argent.

- 1.1. Compléter le schéma de la **figure 3 de l'annexe page 9 (à rendre avec la copie)** du dispositif utilisé lors de ce titrage.
- 1.2. Lors de ce titrage, les ions chlorure  $Cl^-(aq)$  réagissent avec les ions argent  $Ag^+(aq)$  pour former un précipité blanc de chlorure d'argent  $AgCl(s)$ . La transformation associée à la réaction est totale. L'équation de la réaction de précipitation est la suivante :



- 1.2.1. Ce titrage est-il direct ou indirect ?
- 1.2.2. Compléter le tableau décrivant l'évolution du système à l'équivalence donné par la **figure 4 de l'annexe page 9 (à rendre avec la copie)**. On note  $n_{2eq}$  la quantité de matière (en mol) d'ions argent versée à l'équivalence.
- 1.2.3. En déduire la relation entre la quantité initiale  $n_1$  en mol des ions chlorure et la quantité de matière  $n_{2eq}$  (en mol) d'ions argent versée à l'équivalence.
- 1.3. Quel événement correspond au point d'intersection des deux segments de droite de la courbe de la **figure 2 de l'annexe page 8** ? En déduire la valeur du volume  $V_{2eq}$  de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
- 1.4. En utilisant les questions précédentes, calculer la concentration molaire  $c_1$  des ions chlorure dans l'eau minérale étudiée.

- 1.5. La concentration massique  $t$  (exprimée en  $\text{g.L}^{-1}$ ) d'une espèce chimique  $X$  en solution est le produit de sa concentration molaire (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) par sa masse molaire moléculaire (exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$ ).  
Calculer la concentration massique notée  $t_1$  des ions chlorure dans cette eau minérale. On donnera le résultat en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

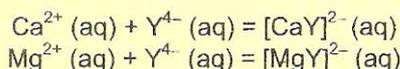
**Donnée :** masse molaire atomique du chlore  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## 2. Deuxième partie : titrage complexométrique des ions calcium

On utilise comme solution titrante, une solution d'acide ÉthylèneDiamineTétraAcétique connue aussi sous le nom d'EDTA. Ce titrage se fait en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction et d'une solution tampon permettant de maintenir le pH de la solution entre 9 et 10.

On réalise le titrage d'un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'eau minérale par la solution d'EDTA de concentration molaire  $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . À l'équivalence, le volume versé d'EDTA est  $V_{2\text{Éq}} = 10,8 \text{ mL}$ .

- 2.1. En milieu basique, l'EDTA contient des ions notés  $\text{Y}^{4-}$  qui réagissent avec les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) contenus dans l'eau minérale pour former des complexes très stables selon les équations :



Soient  $n_i(\text{Ca}^{2+})$  et  $n_i(\text{Mg}^{2+})$  les quantités de matière initiales d'ions calcium et magnésium présents dans le volume  $V_1$  d'eau minérale.  $n_{2\text{Éq}}$  désigne la quantité de matière d'ions  $\text{Y}^{4-}$  versée pour atteindre l'équivalence.

Quelle relation lie ces trois quantités de matière ?

- 2.2. Montrer que la somme des concentrations molaires des ions calcium et magnésium est donnée par la relation :  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{c_2 \cdot V_{2\text{Éq}}}{V_1}$

- 2.3. À l'aide de la valeur (donnée dans le tableau de l'introduction) de la concentration massique des ions magnésium contenus dans l'eau minérale étudiée, en déduire la valeur de la concentration massique (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) des ions calcium dans cette eau.

**Données :** Masses molaires atomiques  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$   $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

ANNEXE DE L'EXERCICE III (À RENDRE AVEC LA COPIE)

Question 1.3.

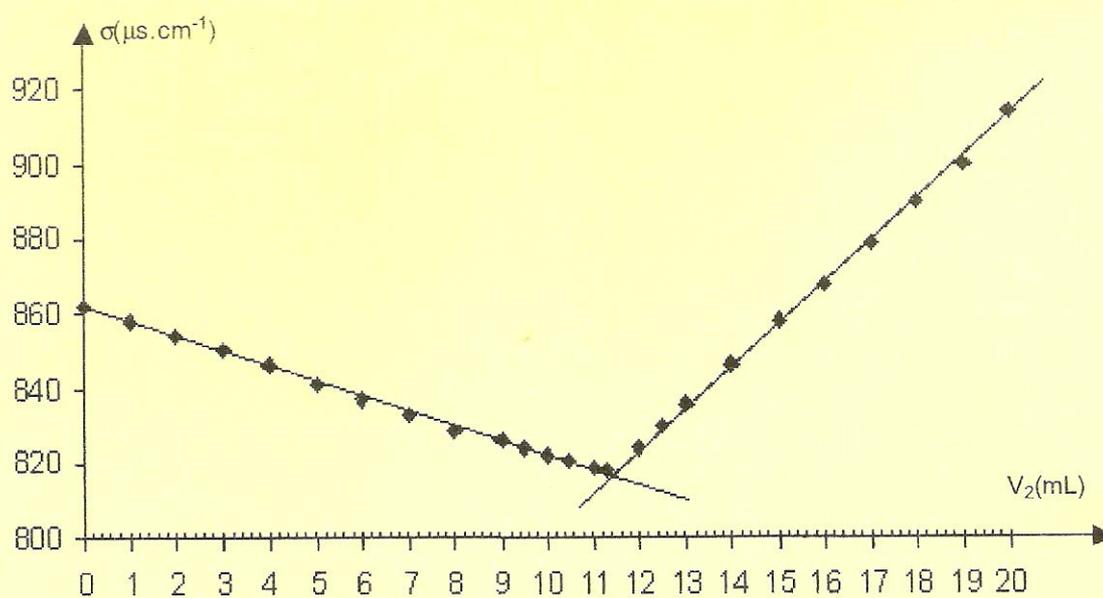
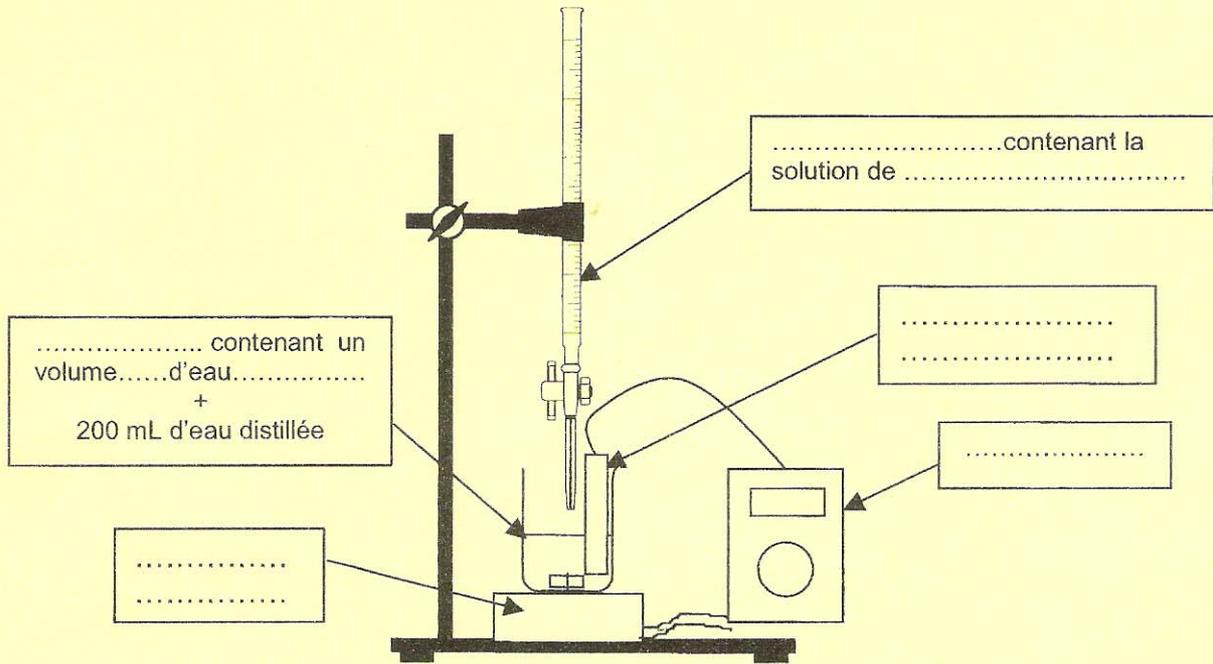


Figure 2 -

**ANNEXE DE L'EXERCICE III (suite) (À RENDRE AVEC LA COPIE)**

Question 1.1.



**Figure 3**

Question 1.2.2.

équation chimique		$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$	=	$AgCl(s)$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)				
État initial	0	$n_2Éq$		$n_1$		
En cours de transformation	x					
À l'équivalence	$xÉq$					

**Figure 4**