



Chimie :

Exercice N°1 :

A température constante 25° C, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) de concentration molaire $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer (III) ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) de concentration molaire $C_2 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange prend une couleur rouge sang due à la formation d'ions FeSCN^{2+} . L'équation de la réaction chimique qui a lieu est :



La constante d'équilibre relative à la réaction étudiée est $K = 100$.

1°) a- Dresser le tableau d'avancement du système tout en précisant la quantité de matière initiale de chaque réactif.

b- Déterminer la molarité de chacun des trois ions précédents en fin de réaction.

c- Montrer que la constante d'équilibre peut s'exprimer sous la forme :

$$k = \frac{60 \cdot \tau_f}{(2 - \tau_f)(1 - \tau_f)} \quad \text{avec } \tau_f: \text{taux d'avancement final de la réaction.}$$

d- En déduire la valeur de τ_f .

2°) A la même température constante 25° C, on répartit équitablement le système obtenu à l'équilibre dans deux fioles jaugées (F_1) et (F_2) dont la contenance de chacune est de 100 mL.

a- Dans la fiole (F_1), on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on obtient un système (S_1).

a-1- Préciser, en le justifiant, si le système va évoluer dans le sens direct ou inverse lorsque le système (S_1) atteint de nouveau l'équilibre chimique.

a-2- Déterminer la concentration molaire en ions Fe^{3+} dans (S_1) à l'équilibre chimique.

b- Dans la fiole (F_2), on complète, jusqu'au trait de jauge, avec une solution aqueuse de sulfate de fer (III) ($2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$) de concentration $C' = 1,25.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient alors un système (S_2). Préciser, en le justifiant, si le système va évoluer dans le sens direct ou inverse lorsque le système (S_1) atteint de nouveau l'équilibre chimique.

**Exercice N°2 :**

On dispose de deux solutions aqueuses (S₁) et (S₂) respectivement de deux bases faibles : **B** et laméthylamine CH_3NH_2 de même $\text{pH} = 11,35$. Le tableau ci-dessous indique les concentrations molaires des deux solutions :

Solution aqueuse	S1	S2
C (mol.L ⁻¹)	$2,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}

- 1)
- a) Sachant qu'on peut négliger les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui proviennent de la dissociation (protonation) de la base dans l'eau, montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'une base **B** avec l'eau en fonction du pH de la solution et de sa concentration molaire **C** peut être donné par la relation : $\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C}$
- b) Déterminer les taux d'avancement final τ_{1f} et τ_{2f} respectivement pour la réaction qui accompagne la dissolution de la base **B** dans l'eau et celle de méthylamine dans l'eau.
- c) Ecrire l'équation de dissolution de la méthylamine dans l'eau.
- d) Peut-on comparer les forces des bases **B** et CH_3NH_2 à partir des valeurs de taux finaux τ_{1f} et τ_{2f} ?
- 2)

- a) Montrer que la constante d'acidité K_a du couple BH^+/B peut s'exprimer : $K_a = 10^{-\text{pH}} \cdot \frac{(1-\tau_f)}{\tau_f}$
- b) Dédire que le pK_a de ce couple BH^+/B est donné par la relation : $\text{pK}_a = \text{pH} + \log \frac{\tau_f}{1-\tau_f}$
- c) En utilisant la relation précédente, montrer que lorsque la base **B** est faiblement ionisée, on a :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C)$$

- d) En déduire qu'à la même valeur de pH la base la plus forte correspond à la plus petite valeur de **C**.
- e) Parmi les bases **B** et CH_3NH_2 préciser celle qui est la plus forte.
- 3)

- a) Vérifier que les valeurs du pK_a des couple BH^+/B et $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ sont respectivement : $\text{pK}_{a,1}=10,3$ et $\text{pK}_{a,2}=10,7$
- b) Les résultats trouvés sont-ils compatibles avec la réponse de la question (2- d) ? Justifier la réponse.

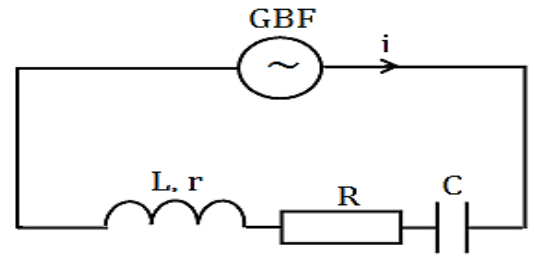


Physique :

Exercice N°1 :

Exercice n°2 :

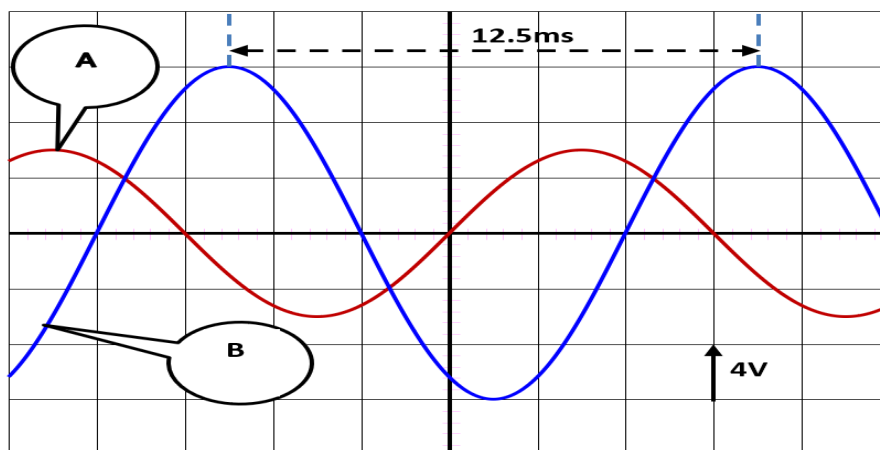
Le circuit électrique de la figure ci-contre comporte un résistor de résistance R , une bobine d'inductance L et de résistance interne $r = 30 \Omega$, un condensateur de capacité C et un générateur basse fréquence (GBF)



qui impose aux bornes du circuit une tension sinusoïdale $u(t) = U_m \sin(2\pi Nt + \varphi_u)$; d'amplitude U_m constante et de fréquence N réglable. L'intensité du courant qui circule dans le circuit est $i(t) = I_m \sin(2\pi Nt)$.

A l'aide d'un oscilloscope, on visualise simultanément la tension $u_1(t)$ aux bornes de la bobine sur la voie Y et la tension $u_2(t)$ aux bornes de l'ensemble {condensateur + résistor} sur la voie X.

Pour une valeur N_1 de la fréquence N , on obtient les courbes (A) et (B) de la figure ci-dessous :



1-

a- Montrer que la courbe (A) correspond à $u_1(t)$.

b- Déterminer les valeurs de la fréquence N_1 des amplitudes U_{1m} et U_{2m} et $\Delta\varphi = \varphi_{u_1} - \varphi_{u_2}$.

2-

a- Par application de la loi des mailles, établir une relation entre les tensions $u_1(t)$, $u_2(t)$ et $u(t)$.

b- Sur la feuille de la **page annexe** et à l'échelle de $1V \rightarrow 1cm$, on a tracé la construction de Fresnel incomplète où : \vec{OA} est le vecteur de Fresnel associé à la tension $u_1(t)$.

Compléter la construction entraînant :

- \vec{AB} est le vecteur de Fresnel associé à la tension $u_2(t)$.

- \vec{OB} est le vecteur de Fresnel associé à la tension $u(t)$.

-



- 3- En exploitant la construction de Fresnel précédente déterminer:
- la valeur de l'amplitude U_m .
 - la valeur de l'intensité maximale I_m .
 - la valeur de l'inductance L de la bobine.
 - les valeurs de la résistance R du résistor et de la capacité C du condensateur.

Exercice N°2 :

Une pointe verticale (S) en contact permanent avec un liquide.

L'origine des temps est choisie à l'instant où (S) commence à vibrer en se déplaçant vers le haut, sens choisi comme sens positif des elongations.

On suppose qu'il n'y a ni amortissement ni réflexion des ondes.

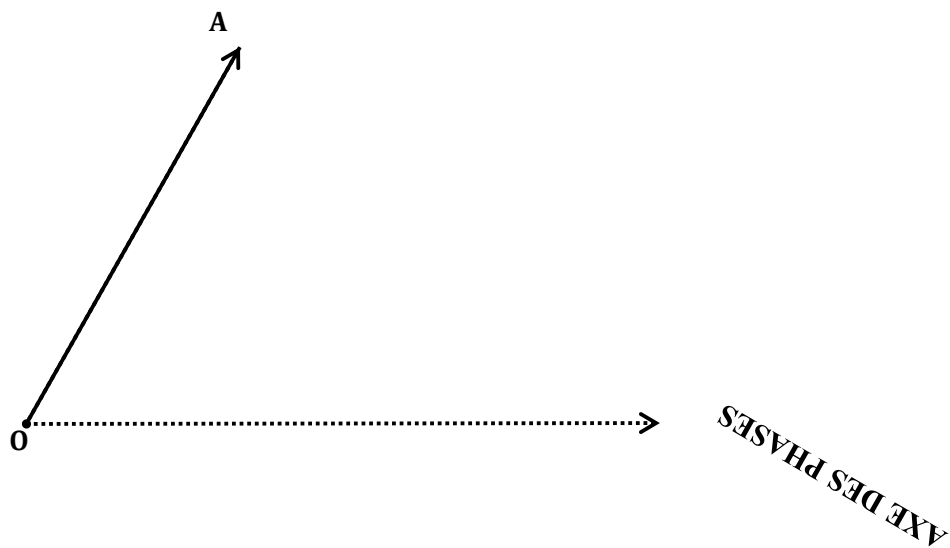
L'équation horaire des mouvements est : $y_s = a \sin(100 \pi t)$ (m).

- Donner la définition de la longueur d'onde.
- Décrire l'aspect de la surface du liquide en lumière ordinaire.
- Qu'observe-t-on si on éclaire la surface de l'eau avec un stroboscope de fréquence : * $N_e = 25\text{Hz}$?
* $N_e = 26\text{Hz}$?
- Sachant qu'à l'instant de date $t = 0,02\text{s}$, le front d'onde est à $8 \cdot 10^{-3}\text{m}$ de (S). Calculer les valeurs de la longueur d'onde et de la célérité de propagation de l'onde.
- Soit un point M de la surface de l'eau à une distance $r = 3,6\text{cm}$ de la source (S).
 - Etablir l'équation horaire $y_M(t)$ du mouvement du point M.
 - À quelle date, le point M est-il une crête pour la première fois ?
 - Déterminer la position du point N, appartenant au segment [SM], le plus proche de M qui vibre en phase avec la source (S).
- Représenter à l'échelle réelle l'aspect de la surface de l'eau à l'instant de date $t = 0,08\text{s}$.
- Sachant qu'à l'instant de date $t_2 = 5 \cdot 10^{-2}\text{s}$, la pointe cesse de vibrer.
 - Représenter, l'aspect d'une coupe transversale du liquide passant par S à instant de date $t_3 = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{s}$.
 - Représenter le diagramme de mouvement d'un point A situé à une distance $x_A = 1,8\text{ cm}$ de la source en précisant son équation horaire.
 - Déterminer les lieux géométriques des points, de la surface de l'eau, qui vibrent en opposition de phase avec A à l'instant t_3 .





Annexe





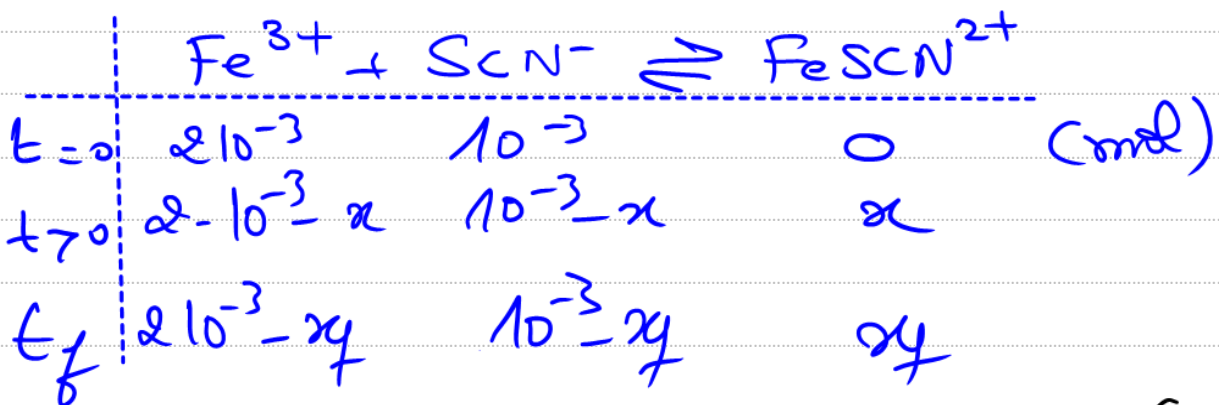
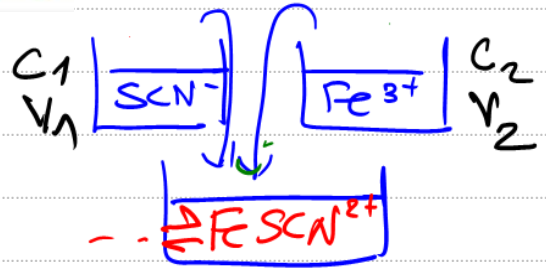
Sujet N°6

Chimie :

Exercice N°1

1) a) $n(\text{SCN}^-)_i = C_1 V_1 = 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{Fe}^{3+})_i = C_2 V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



b)
$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_f \cdot [\text{SCN}^-]_f} = \frac{x_f \cdot V}{(2 \cdot 10^{-3} - x_f)(10^{-3} - x_f)} \quad (V = V_1 + V_2)$$

$= 100$

$$\Rightarrow 100 x_f^2 - 0,36 x_f + 2 \cdot 10^{-4} = 0$$

$x_f = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ou $x_f = 6,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

impossible

$$[\text{Fe}^{3+}]_f = 2,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-]_f = 5,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_f = 11,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$



$$c) K = \frac{x_f V}{(2 \cdot 10^{-3} - x_f)(10^{-3} - x_f)}; \quad \gamma = \frac{x_f}{x_m} \Rightarrow x_f = x_m \gamma$$

ou si réaction totale, sachant que SCN^- limitant

$$10^{-3} - x_m = 0 \quad \longrightarrow \quad x_m = 10^{-3} \text{ mol}$$

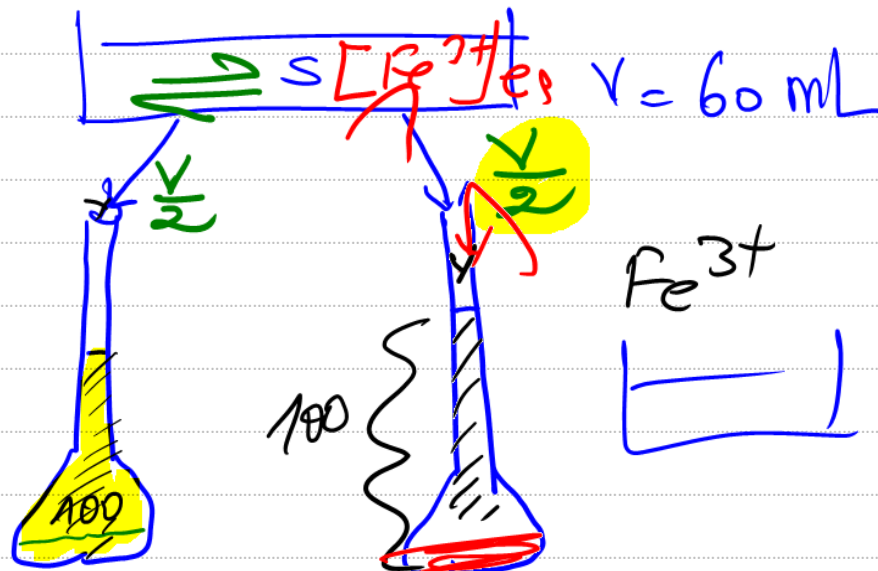
$$\text{d'où } K = \frac{10^{-3} \gamma \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{(2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} \gamma)(10^{-3} - 10^{-3} \gamma)} \Rightarrow K = \frac{60 \gamma}{(2 - \gamma)(1 - \gamma)}$$

$$d) K = 100 = 100(2 - \gamma)(1 - \gamma) = 60 \gamma$$

$$\Rightarrow \gamma^2 - 3,6 \gamma + 2 = 0$$

$$\gamma = 0,686$$

2°)





$$a) a-1 \quad n(\text{SCN}^-)_i = \frac{10^{-3} \times 24}{2} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{3+})_i = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 24}{2} = 6,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad n(\text{FeSCN}^{2+})_i = \frac{24}{2} = 3,43 \cdot 10^{-4}$$

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{\frac{3,43 \cdot 10^{-4}}{0,1}}{\frac{6,57 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot \frac{1,57 \cdot 10^{-4}}{0,1}} \approx 333$$

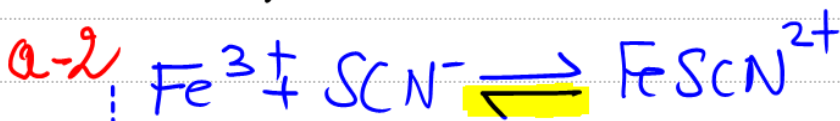
$K > K \Rightarrow$ Le sens inverse évolu spontanément

NB: sans calcul

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]'}{[\text{Fe}^{3+}]'[\text{SCN}^-]'} = \frac{\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_i \cdot V}{V_{F1}}}{\frac{[\text{Fe}^{3+}]_i \cdot V}{V_{F1}} \cdot \frac{[\text{SCN}^-]_i \cdot V}{V_{F1}}}$$

$$K = K \times \frac{2 \cdot V_{F1}}{V} > K \quad (\text{car } V_{F1} = 100 \text{ mL}; V = 60 \text{ mL})$$

$K > K \Rightarrow$ Le sens inverse évolu spontanément



$$t=0 \quad 6,57 \cdot 10^{-4} \quad 1,57 \cdot 10^{-4} \quad 3,43 \cdot 10^{-4}$$

$$t_f \quad 6,57 \cdot 10^{-4} + x_f \quad 1,57 \cdot 10^{-4} + x_f \quad 3,43 \cdot 10^{-4} - x_f$$

$$K = \frac{(3,43 \cdot 10^{-4} - x_f) \cdot V_{F1}}{(6,57 \cdot 10^{-4} + x_f)(1,57 \cdot 10^{-4} + x_f)} \Rightarrow x_f^2 + 1,814 \cdot 10^{-3} x_f - 2,4 \cdot 10^{-7} = 0$$



$$\Rightarrow \alpha_f = -1,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ à rejeter ou } \alpha_f = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{donc } [Fe^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{6,57 \cdot 10^{-4}}{\nu_{F_1}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{\text{éq}} = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(b) Calculons $n_{Fe^{3+}}'$

$$n_{Fe^{3+}}' = n_{Fe^{3+}}'_{\text{éq}} + n_{Fe^{3+}}'_{\text{ajouté}}$$

$$= 6,57 \cdot 10^{-4} + 2 \times C' \left(\nu_{F_2} - \frac{\nu}{2} \right)$$

$$= 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

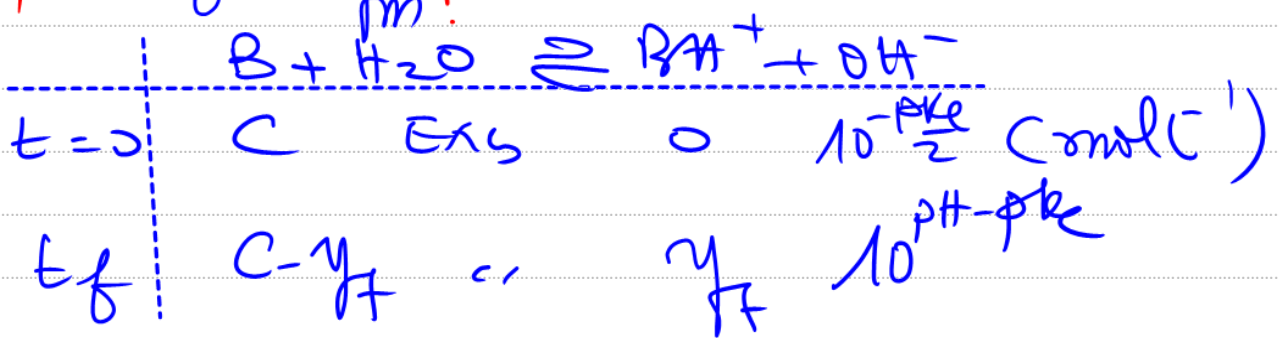
$$\Pi = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = \frac{\frac{3,43 \cdot 10^{-4}}{0,1}}{\frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot \frac{1,57 \cdot 10^{-4}}{0,1}}$$

$\Pi = 91 < K \Rightarrow$ Le sens direct évolue spontanément



Exercice N°2

1°/a) $\tau_f = \frac{y_f}{y_m}$?



⊙ Si Réaction totale $C - y_m = 0 \Rightarrow y_m = C$

⊙ $[OH^-] = [OH^-]_g + [OH^-]_{eau}$
 $= y_f + [OH^-]_{eau}$

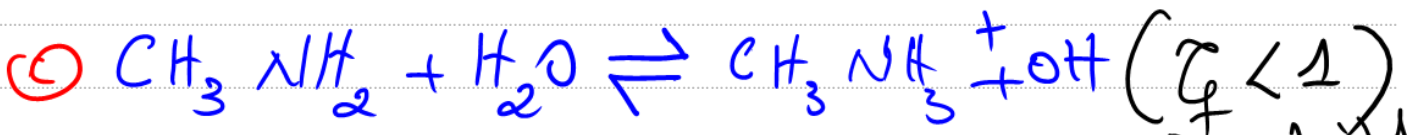
Approximation on néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau (pH > 8)

$\Rightarrow y_f = [OH^-] = 10^{pH - pK_e}$

$\Rightarrow \tau_f = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}$

⊙ Pour S₁: $\tau_{f1} = 0,0895$

Pour S₂: $\tau_{f2} = 0,22$





(d) Non, car il faut avoir des solutions à concentrations égales.

$$a) K_b = \frac{[B][H^+] = y}{[B] = c - y} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{y \cdot 10^{pH - pK_e}}{c - y} \Rightarrow \frac{10^{-pK_e}}{K_a} = \frac{c \cdot y \cdot 10^{pH - pK_e}}{c(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{1 - \alpha}{\alpha \cdot 10^{pH}} \Rightarrow K_a = 10^{-pH} \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

$$(b) \log K_a = -\log 10^{-pH} - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

$$(c) pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Approximation: base faible mentionnée
→ on néglige $\alpha \Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha = 1$



$$\begin{aligned} \text{d'o\`u } pK_a &= pH + \log \frac{C}{C} \\ pK_a &= pH + \log \left(\frac{10^{pH - pK_e}}{C} \right) \\ &= pH + pH - pK_e - \log C \end{aligned}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$$

(d) $pH_1 = pH_2$

$$\frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_e + \log C_1) = \frac{1}{2} (pK_{a2} + pK_e + \log C_2)$$

$$\Rightarrow pK_{a1} + \log C_1 = pK_{a2} + \log C_2$$

$$\text{si } pK_{a1} > pK_{a2} \Rightarrow C_1 < C_2$$

ou la base la plus forte lui correspond le pK_a le plus elevé

d'o\`u \u00e0 pH \u00e9gale, la base la plus forte lui correspond la solution ayant la concentration la plus faible



e) $pH_1 = pH_2 = 11,31$

$C_{S_2} = 10^{-2} M < C_{S_1} \Rightarrow CH_3NH_2$ base plus forte que B.

3e/a) $pKa = 2pH - pK_e - \log C$

o $pKa_1 = 2 \times (11,31) - 14 - \log(2,5 \cdot 10^{-2})$
 $= 10,3$

o $pKa_2 = 10,7$

b) $pKa(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) > pKa(BH^+/B)$

or on a CH_3NH_2 base plus forte que B.
 \Rightarrow ce resultat est compatible avec

2-d

