



Physique-Chimie

Cahier de révisions

Lycée Fénelon - 2025

Antoine-Laurent de Lavoisier est considéré comme le père de la chimie moderne. À l'aide de son épouse, Marie-Anne Pierrette Paulze, ils analysèrent la composition chimique de l'air et de l'eau, mettant fin à la théorie des quatre éléments de l'alchimie qui prévalaient depuis plus de vingt siècles.

Portrait d'Antoine-Laurent Lavoisier et de sa femme, Jacques-Louis David, 1788. Metropolitan Museum of Art, New York.

Introduction

1 Les objectifs de ce carnet de révisions

Les dernières années ont vu une évolution des profils d'élèves entrant en filière MPSI, certains n'ayant pas suivi l'option de spécialité physique-chimie en terminale. Ce cahier de révisions n'a pas pour vocation de remplacer un cours de terminale. Il présente de manière relativement succincte l'ensemble des connaissances et compétences des programmes de première et terminale requises pour la rentrée en MPSI.

L'objectif de ce cahier de révisions est donc d'offrir à chaque étudiant l'opportunité de bénéficier gratuitement d'un support. L'année de MPSI étant très densément chargée, il reviendra à chacun de s'approprier correctement les notions abordées dans ce cahier en amont de la rentrée afin de prévenir un décrochage scolaire constaté chez les étudiants fragilisés par des lacunes qui les découragent très vite en début d'année.

Le recueil d'exercices figurant dans ce cahier de révision n'a pas vocation à être de niveau supérieur. L'ensemble des exercices du cahier doit être qualifié d'accessible par le lecteur ayant correctement préparé sa rentrée en MPSI.

2 Comment travailler pendant les vacances d'été ?

Il est important d'arriver en classe de MPSI en ayant consolidé les connaissances et compétences figurant au programme d'enseignement de spécialité physique-chimie des classes de première et terminale. À ce titre, la maîtrise des connaissances sous-entend les niveaux d'acquisition suivants :

- 1 Connaître les définitions, les formules. Être capable de les écrire sans faute sur une feuille blanche sans lire le résumé de cours.
- 2 Être capable d'utiliser les définitions, formules et méthodes de calcul abordées dans le résumé de cours pour résoudre un exercice ou un problème.
- 3 Être capable de s'appropriier le concept en reformulant les phrases et en l'expliquant à une autre personne. Être capable de s'auto évaluer (en créant par exemple un auto QCM pour le lendemain, chaque réponse étant subtilement différente les unes des autres).

Des ressources numériques gratuites sont disponibles sur www.micromega-physique.fr.

Il est important, à ce stade de l'année, de ne pas anticiper le programme de MPSI : rien ne sert de s'avancer en révisant des chapitres de MPSI pendant les vacances. En effet, les attendus de la filière sont suffisamment différents des attendus du secondaire pour qu'un travail en amont puisse devenir contre-productif.

Le volume de travail personnel nécessaire en MPSI est supérieur à celui demandé en classe de terminale (entre trois et cinq heures quotidiennes). Aussi, une préparation sérieuse de la rentrée commence en amont, consacrant au moins deux semaines à un volume de révisions croissant permettant d'arriver habitué au rythme des cours.

Table des matières

1	Introduction	3
1	Les objectifs de ce carnet de révisions	3
2	Comment travailler pendant les vacances d'été ?	3
3	Quelques rappels mathématiques	4
2	Sciences physiques	4
1	Mouvement dans un champ de force uniforme	4
2	Mouvement dans un champ de gravitation	6
3	Le gaz parfait	8
4	Thermodynamique	8
5	Diffraction et interférences	10
6	Optique géométrique	12
7	Le photon	14
8	Le circuit RC	16
3	Sciences chimiques	18
1	Équilibres chimiques	18
2	Méthodes d'analyse chimiques	18
3	Cinétique chimique	20
4	Réactions acide-base	22
5	Réactions d'oxydo-réduction	24
6	Électrochimie	24

3 Quelques rappels mathématiques

Rappels de cours :

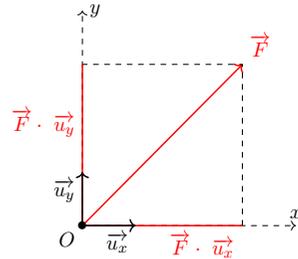
- Pour projeter un vecteur dans une base cartésienne, il faut utiliser le produit scalaire.

$$\vec{F} = (\vec{F} \cdot \vec{u}_x) \vec{u}_x + (\vec{F} \cdot \vec{u}_y) \vec{u}_y$$

On nomme ainsi $\vec{F} \cdot \vec{u}_x = F_x$ et $\vec{F} \cdot \vec{u}_y = F_y$ les coordonnées du vecteur \vec{F} dans la base (\vec{u}_x, \vec{u}_y) .

On note parfois aussi le vecteur sous forme de vecteur colonne :

$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix}_{(\vec{u}_x, \vec{u}_y)}$$



- Pour résoudre une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants de la forme :

$$\frac{df}{dt} + af(t) = b \quad \text{et} \quad a \in \mathbb{R} \quad \text{et} \quad b \in \mathbb{R}$$

il faut identifier :

- Une solution particulière f_p de l'équation avec second membre en cherchant f_p sous la même forme que le second membre (une valeur constante), soit :

$$0 + af_p = b \quad \text{soit} \quad f_p = \frac{b}{a}$$

- La solution générale $f_g(t)$ de l'équation homogène (sans second membre) :

$$\frac{df_g}{dt} + af_g(t) = 0 \Rightarrow f_g(t) = Ae^{-at}, A \in \mathbb{R}$$

L'ensemble des solutions de l'équation différentielle s'écrit sous la forme :

$$f(t) = f_p + f_g(t) = Ae^{-at} + \frac{b}{a}$$

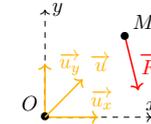
avec $A \in \mathbb{R}$ à déterminer à partir des conditions initiales (valeur de $f(0)$).

1 Mouvement dans un champ de force uniforme

Rappels du cours :

- La deuxième loi de NEWTON (ou principe fondamental de la dynamique) appliquée à un point M en mouvement dans le référentiel \mathcal{R} supposé galiléen s'écrit :

$$m \vec{a}_{M/\mathcal{R}} = \vec{F}$$



avec :

$$\vec{a}_{M/\mathcal{R}} = \left. \frac{d\vec{v}_{M/\mathcal{R}}}{dt} \right|_{\mathcal{R}} \quad \text{le vecteur accélération,}$$

$$\vec{v}_{M/\mathcal{R}} = \left. \frac{d\vec{OM}}{dt} \right|_{\mathcal{R}} \quad \text{le vecteur vitesse,}$$

$$\vec{OM} = x(t) \vec{u}_x + y(t) \vec{u}_y \quad \text{le vecteur position,}$$

$$\vec{F} \quad \text{la somme des vecteurs force (ou résultante).}$$

- Expressions de forces à connaître (pour une particule de masse m et de charge électrique q) :

— Le poids :

$$\vec{P} = m \vec{g}$$

avec g l'accélération de la pesanteur.

— L'attraction gravitationnelle :

$$\vec{F}_g = -G \frac{mM_T}{OM^3} \vec{OM} = -G \frac{mM_T}{OM^2} \vec{u}$$

avec G la constante de gravitation et M_T la masse de l'astre attracteur.

— L'interaction électrostatique :

$$\vec{F}_e = k \frac{qq'}{OM^3} \vec{OM} = k \frac{qq'}{OM^2} \vec{u}$$

avec k une constante et q' la charge électrique d'une deuxième particule chargée en O .

- Le travail $W_{AB}(\vec{F})$ d'une force \vec{F} constante entre les points A et B s'écrit :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{AB}$$

— La force est motrice si $W_{AB}(\vec{F}) > 0$ et résistante si $W_{AB}(\vec{F}) < 0$.

— La force est conservative si son travail $W_{AB}(\vec{F})$ ne dépend pas du chemin suivi pour aller de A à B . On définit alors l'énergie potentielle \mathcal{E}_p dont dérive cette force, telle que :

$$\mathcal{E}_p(B) - \mathcal{E}_p(A) = -W_{AB}(\vec{F}) \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_p = mgy \quad \text{ou} \quad \mathcal{E}_p = qV$$

pesanteur électrostatique

avec y l'altitude et V le potentiel électrique.

- Le théorème de l'énergie cinétique précise que la variation d'énergie cinétique $\mathcal{E}_c(B) - \mathcal{E}_c(A)$ d'un système de masse m et de vitesse v dépend du travail de toutes les forces (conservatives ou non) qui s'exercent sur lui :

$$\underbrace{\frac{1}{2}mv_B^2}_{\mathcal{E}_c(B)} - \underbrace{\frac{1}{2}mv_A^2}_{\mathcal{E}_c(A)} = W_{AB}(\vec{F}_C) + W_{AB}(\vec{F}_{NC})$$

- Le théorème de l'énergie mécanique précise que la variation d'énergie mécanique $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$ d'un système entre A et B dépend du travail des forces non conservatives qui s'exercent sur lui :

$$\mathcal{E}_m(B) - \mathcal{E}_m(A) = \mathcal{E}_c(B) + \mathcal{E}_p(B) - \mathcal{E}_c(A) - \mathcal{E}_p(A) = W_{AB}(\vec{F}_{NC})$$

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Savoir faire un bilan des forces exhaustif.
- Connaître la deuxième loi de NEWTON.
- Savoir résoudre l'équation de la dynamique et remonter aux équations paramétriques $x(t)$ et $y(t)$.
- Savoir établir l'équation cartésienne de la trajectoire $f(x, y) = 0$ lorsque c'est possible.
- Connaître les théorèmes énergétiques et les définitions (travail, énergie).

EXERCICE 1 Balistique sans frottement (*)

La balistique est une des branches de la physique qui s'intéresse à la trajectoire des projectiles (de guerre). La chute libre d'un corps constitue donc un parfait exemple de ce qui peut être étudié en balistique.

On considère un mouvement de chute libre d'un corps ponctuel M de masse m : on s'intéresse donc à la trajectoire de M dans le référentiel terrestre \mathcal{R}_g considéré comme galiléen pour des expériences réalisées pendant des durées vérifiant Δt très petit devant 24 heures.

Le schéma paramétré de l'expérience est donc représenté en Figure 1. Le corps ponctuel M , de masse m , est repéré par sa position (x, y) dans le système de coordonnées cartésiennes, la troisième dimension étant laissée de côté puisque le mouvement est plan.

On considère que le projectile M est lancé avec un angle θ_0 par rapport à l'horizontale à la vitesse \vec{v}_0 .

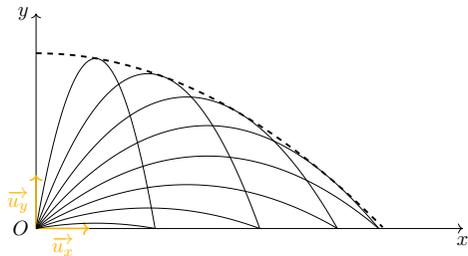


Fig 1. Trajectoires de projectile sans frottement.

- 1 Faire un bilan des forces extérieures agissant sur le système ponctuel M étudié dans le référentiel \mathcal{R}_g .
- 2 Établir l'expression du vecteur position $\vec{OM}(t)$ en fonction de \vec{v}_0 , g et t .
- 3 Établir l'équation cartésienne de la trajectoire $y(x)$ en fonction de θ_0 , v_0 et g .
- 4 Déterminer la portée x_{\max} du tir.

EXERCICE 2 Le skieur (*)

Un skieur pesant 70 kg descend une piste rectiligne longue de 50 m et inclinée d'un angle $\alpha \simeq 25^\circ$ par rapport à l'horizontale. Il est soumis à son poids \vec{P} et à la réaction \vec{R} de la piste, qui se décompose en une composante normale \vec{N} perpendiculaire à la piste et une composante tangentielle \vec{T} colinéaire et de sens opposé à la vitesse. Les normes de ces deux composantes sont liées entre elles par la loi de COULOMB, $T = fN$, avec $f \simeq 0,1$.

- 1 Faire un schéma de la situation représentant les différentes forces.
- 2 Exprimer et calculer le travail des trois forces \vec{P} , \vec{N} et \vec{T} au cours de la descente.
- 3 En admettant que le skieur part du haut de la piste sans vitesse initiale, appliquer le théorème de l'énergie cinétique pour déterminer sa vitesse en bas de la piste.

2 Mouvement dans un champ de gravitation

Rappels du cours :

- Base locale de FRENET :
Le vecteur vitesse $\vec{v}_{M/\mathcal{R}}$ et vecteur accélération $\vec{a}_{M/\mathcal{R}}$ d'un point M dans un référentiel \mathcal{R} supposé galiléen peut s'écrire dans la base locale de FRENET :

$$\vec{v}_{M/\mathcal{R}} = v \vec{t} \quad \text{et} \quad \vec{a}_{M/\mathcal{R}} = \frac{dv}{dt} \vec{t} + \frac{v^2}{R} \vec{n}$$

Le vecteur unitaire \vec{t} est tangent à la trajectoire dans le sens du mouvement. Le vecteur unitaire \vec{n} est normal à la trajectoire, orienté vers l'intérieur de la trajectoire.

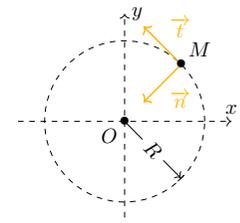
- La troisième loi de Kepler relie la période de révolution T et le demi-grand axe a de la trajectoire des planètes du système solaire :

$$\frac{T^2}{a^3} = \text{cte}$$

avec $a = R$ pour une trajectoire circulaire.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les expressions citées précédemment.
- Savoir représenter la base locale de FRENET.
- Comprendre le raisonnement qui conduit à l'altitude de l'orbite géostationnaire (cf. exercice).



EXERCICE 3 Satellite géostationnaire (**)

On considère un satellite géostationnaire M de masse m gravitant au dessus d'une région équatoriale à une altitude h au dessus du sol, tel que représenté en Figure 2.

Données :

- Masse de la Terre : $M_T \simeq 5,97 \times 10^{24}$ kg.
- Constante universelle de gravitation :
 $G \simeq 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
- Rayon de la Terre : $R_T \simeq 6380$ km.
- Période sidérale : $T \simeq 23$ h 56 min.

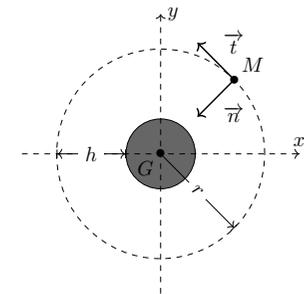


Fig 2. Schéma de l'orbite géostationnaire.

On étudie ce satellite à l'aide d'un référentiel géocentrique \mathcal{R}_G considéré comme galiléen. Le satellite est donc repéré par le vecteur $\vec{GM} = -r \vec{n}$, avec G le barycentre de la Terre.

- 1 Faire un bilan des forces que subit le satellite M dans le référentiel \mathcal{R}_G .
- 2 Établir l'équation du mouvement du satellite M dans le référentiel \mathcal{R}_G .
- 3 En déduire la valeur de h (altitude géostationnaire) pour que le satellite se maintienne à une altitude constante.

3 Le gaz parfait

Rappels du cours :

- L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :

$$pV = nRT$$

avec :

- p la pression du gaz (en pascal - avec $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)
- V le volume du gaz (en m^3)
- n la quantité de matière de gaz (en mol)
- R la constante des gaz parfaits
- T la température (en kelvin ($0^\circ\text{C} \simeq 273 \text{ K}$)).
- La *masse volumique* μ et la *masse molaire* M d'un système gazeux de masse m sont définies par :

$$\mu = \frac{m}{V} \quad \text{et} \quad M = \frac{m}{n}$$

- La loi d'ARCHIMÈDE s'énonce comme suit :

« Tout corps immergé dans un fluide subit une force de la part de celui-ci, dirigée de bas en haut et d'intensité égale au poids du fluide déplacé. »

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître l'équation d'état du gaz parfait et les unités de chaque grandeur.
- Savoir déterminer l'expression de la poussée d'ARCHIMÈDE.

EXERCICE 4 Volume d'une montgolfière (*)

- 1 Quel volume d'hélium doit contenir une montgolfière pour pouvoir soulever une masse $m \simeq 800 \text{ kg}$ (incluant le poids de la nacelle, de l'enveloppe, du chargement,...) ?

Données :

Masses volumiques, à $T \simeq 273 \text{ K}$ et $p \simeq 1 \text{ bar}$.

- $\mu_{\text{air}} \simeq 1,29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- $\mu_{\text{He}} \simeq 0,179 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

EXERCICE 5 Bouteille remplie de gaz (*)

Une bouteille de volume $V \simeq 1,0 \text{ L}$ contient de l'air à pression atmosphérique $p \simeq 1,0 \text{ bar}$ et à température ambiante $T \simeq 298 \text{ K}$.

- 1 Estimer la quantité de matière n d'air contenue dans la bouteille.
- 2 La masse molaire du diazote et du dioxygène étant respectivement $M(\text{N}_2) \simeq 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}_2) \simeq 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, estimer la masse molaire de l'air.
- 3 En déduire la valeur de la masse m d'air contenue dans la bouteille et la masse volumique μ de l'air à 298 K .
- 4 La bouteille étant fabriquée pour résister à des pressions de $2,0 \text{ bar}$, préciser la température maximale atteignable avant que la bouteille n'explose.

4 Thermodynamique

Rappels du cours :

- Lorsqu'un système thermodynamique *fermé* et *au repos* dans un référentiel \mathcal{R} supposé galiléen reçoit un transfert thermique Q et un travail W , sa variation d'énergie interne ΔU vérifie d'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = W + Q$$

l'énergie interne U d'un corps représente l'énergie cinétique d'agitation microscopique des particules (e.g. translations, rotations, vibrations) et l'énergie potentielle d'interaction entre chaque particule du système (e.g. interactions de VAN DER WAALS).

- Le travail W peut être apporté au système sous diverses formes :

$$W = RI^2 \Delta t \quad W = F \times AB$$

travail électrique travail d'une force

avec R la résistance du conducteur ohmique parcouru par un courant d'intensité I constante pendant Δt et F la force constante dont le point d'application se déplace de A à B .

- Pour un système *incompressible* (liquide ou solide), l'énergie interne ne varie qu'avec la température :

$$\Delta U = C \Delta T$$

avec C la capacité thermique du système (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$). On utilise souvent la *capacité thermique massique* $c = \frac{C}{m}$ (en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), avec m la masse du système.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître l'énoncé du premier principe de la thermodynamique.
- Connaître la signification de l'énergie interne U d'un corps.
- Connaître la définition de la capacité thermique C .
- Savoir résoudre un problème de calorimétrie pour déterminer une capacité thermique (cf. exercice).

EXERCICE 6 Bouilloire électrique (*)

Une bouilloire électrique contenant initialement $V_1 \simeq 1,0 \text{ L}$ d'eau à $p_1 \simeq 1,0 \text{ bar}$ et à $T_1 \simeq 27^\circ\text{C}$ est représentée en Figure 3. L'élément chauffant électrique est allumé, et un courant d'intensité $I \simeq 10,0 \text{ A}$ y circule pendant une durée Δt sous la tension $E \simeq 230 \text{ V}$.

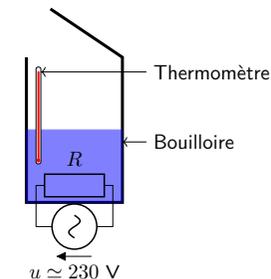


Fig 3. Schéma de principe de la bouilloire électrique.

- 1 Déterminer la valeur de la résistance électrique R de la bouilloire. En déduire l'énergie W_J dissipée par effet JOULE sur une durée Δt en fonction de R , I et Δt .
- 2 Déterminer la durée Δt_1 nécessaire pour faire bouillir l'eau dans la bouilloire. En déduire la valeur du travail électrique W_{J_1} dissipé sous la forme d'effet JOULE pour réchauffer l'eau.

- 3 Reprendre la question précédente en considérant que la bouilloire a une valeur en eau $m_e \simeq 200$ g, c'est-à-dire se comporte comme si on rajoutait 200 g d'eau en plus dans la bouilloire. Estimer numériquement la durée nécessaire Δt_2 pour faire bouillir l'eau et le travail électrique W_{J_2} dépensé.
- 4 Reprendre la question précédente en considérant que l'eau chaude et la bouilloire sont sujettes à des déperditions thermiques $Q = -10$ kJ. Calculer la durée Δt_3 pour faire bouillir l'eau et le travail électrique W_{J_3} dépensé.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau :
 $c_{\text{eau}} \simeq 4,185 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- Masse volumique de l'eau liquide à 1 bar :
 $\mu_{\text{eau}} \simeq 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Température d'ébullition de l'eau à 1 bar :
 $T_{\text{éb}} \simeq 100,0^\circ\text{C}$.

EXERCICE 7 Calorimètre (*)

Un calorimètre et ses accessoires (agitateur, thermomètre,...) possèdent une capacité calorifique C . Un calorimètre est un récipient dont les parois sont thermiquement isolées. C'est comme une bouteille thermos, à ceci près que le récipient possède une paroi mobile : dans une bouteille thermos, le volume est constant, dans un calorimètre, la pression est constante. Les échanges thermiques à l'intérieur du calorimètre se font à pression constante.

Données : $c_{\text{eau}} \simeq 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 1 Le calorimètre contenant une masse d'eau $M \simeq 95$ g à la température $T_1 \simeq 20^\circ\text{C}$, on lui ajoute une masse $m \simeq 71$ g d'eau à la température $T_2 \simeq 50,0^\circ\text{C}$. Après quelques instants, la température d'équilibre observée est $T_f \simeq 31,3^\circ\text{C}$. En déduire la valeur de la capacité thermique C du calorimètre.
- 2 Calculer la masse en eau μ équivalente au calorimètre (c'est-à-dire la masse d'eau qui possède la même capacité thermique que le calorimètre).
- 3 Le même calorimètre contient maintenant $M' \simeq 100$ g d'eau à $T'_1 \simeq 15^\circ\text{C}$. On y plonge un échantillon métallique de masse $m' \simeq 25$ g qui sort d'une étuve à $T'_2 \simeq 95^\circ\text{C}$. La température d'équilibre est $T'_f \simeq 16,7^\circ\text{C}$. Calculer la capacité thermique massique moyenne c du métal dans ce domaine de température.

5 Diffraction et interférences

Rappels du cours :

- Le *chemin optique* ℓ qu'emprunte un rayon lumineux pour aller d'un point A vers un point M est :

$$\ell_{AM} = nAM$$

avec n , l'indice de réfraction du milieu.

- La *différence de marche* δ correspond à une différence de chemins optiques lorsque la lumière peut emprunter différents chemins (e.g. $A \rightarrow C \rightarrow M$ et $A \rightarrow B \rightarrow M$) pour arriver au même point.

$$\delta = n(\ell_{ABM} - \ell_{ACM})$$

- Le phénomène de *diffraction* est caractéristique du comportement d'une *onde* passant par une ouverture de taille caractéristique d de l'ordre de grandeur de sa longueur d'onde λ . Le cône de diffraction a ainsi une *ouverture angulaire* θ telle que :

$$\theta \sim \frac{\lambda}{d}$$

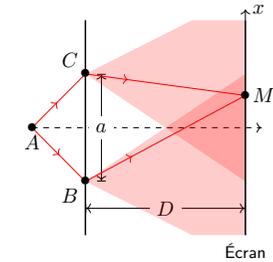


Fig 4. Dispositif des fentes d'YOUNG

- Le phénomène d'*interférences lumineuses* est observé lorsque la lumière d'une même source peut emprunter plusieurs chemins optiques pour arriver au même point M .

— La *condition d'interférences constructives* permet d'identifier les positions des franges brillantes :

$$\delta = p\lambda \quad \text{avec } p \in \mathbb{Z}$$

— La *condition d'interférences destructives* permet d'identifier les positions des franges sombres :

$$\delta = p \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } p \in \mathbb{Z}$$

- Dans le cas du dispositif des fentes d'YOUNG, on peut montrer que :

$$\delta(M) = \frac{ax}{D} \quad \text{avec } D \gg a$$

de sorte que l'*interfrange* i (distance entre deux franges brillantes) ait pour expression :

$$i = \frac{\lambda D}{a}$$

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les relations précédemment établies.
- Savoir que des interférences ne sont observables qu'avec de la lumière provenant du même point source.
- Savoir identifier la position des franges brillantes et des franges sombres dans le montage des fentes d'YOUNG.
- Connaître la définition de l'interfrange i et savoir l'appliquer au cas des fentes d'YOUNG.

EXERCICE 8 Interférences lumineuses (+)

Le dispositif interférentiel des *fentes d'YOUNG* est représenté en *Figure 5*. Chaque fente se comporte comme une source secondaire de taille caractéristique $d \simeq 5 \mu\text{m}$. Les sources sont distantes de a .

La radiation incidente est de longueur d'onde $\lambda \simeq 500 \text{ nm}$ et l'écran est placé à une distance $D \simeq 1,00 \text{ m}$

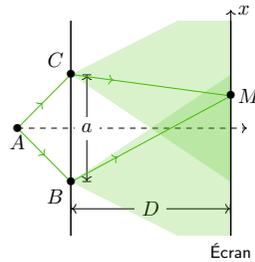


Fig 5. Dispositif des fentes d'YOUNG.

1 Estimer la valeur numérique de l'angle d'ouverture θ du cône de diffraction en C et B .

Pour $\theta \ll 1 \text{ rad}$, on admet que $\sin(\theta) \simeq \theta$ et $\tan(\theta) \simeq \theta$. De fait, $a \ll D \tan(\theta)$.

2 Exprimer puis calculer la largeur L du champ d'interférences observé à l'écran en fonction de λ , d et D .

La différence de marche δ entre les deux rayons interférant au point M est :

$$\delta = \frac{ax}{D}$$

3 Montrer, à l'aide de la *condition d'interférences constructives* que la distance i séparant deux franges brillantes vérifie :

$$i = \frac{\lambda D}{a}$$

Pour plusieurs longueurs d'onde λ , on mesure les interfranges i suivantes :

λ (en nm)	404	435	545	578
i (en mm)	4,0	4,4	5,4	5,8

4 Proposer une méthode permettant de remonter à la valeur de a .

6 Optique géométrique

Rappels du cours :

▪ L'indice de réfraction n d'un milieu est défini par :

$$n = \frac{c}{v}$$

avec c et v la vitesse de la lumière respectivement dans le vide et dans le milieu. Si n dépend de la longueur d'onde de la radiation, le milieu est dit *dispersif* et permet de *décomposer la lumière polychromatique*.

▪ Les lois de SNELL-DESCARTES précisent qu'au niveau d'un dioptre séparant deux milieux :

- Le *rayon incident*, *réfléchi* et *réfracté* appartiennent tous trois au plan d'incidence.
- Les relations suivantes sont vérifiées :

$$\boxed{i_1 = -r} \quad \text{et} \quad \boxed{n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)}$$

Réflexion Réfraction

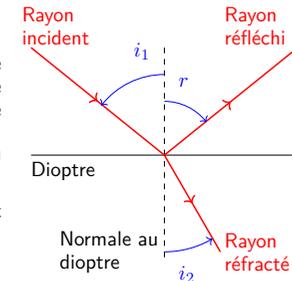


Fig 6. Réflexion/réfraction sur un dioptre.

▪ Les conditions de GAUSS consistent à ne considérer que les *rayons paraxiaux* (i.e. proches de l'axe optique et peu inclinés).

▪ Tracé des rayons lumineux traversant une lentille mince convergente dans les conditions de GAUSS :

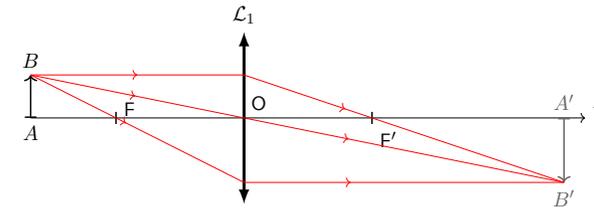


Fig 7. Tracé des rayons particuliers.

- Le rayon passant par le *centre optique* O n'est pas dévié.
- Le rayon passant par le *foyer objet* F ressort de la lentille parallèle à l'axe optique.
- Le rayon arrivant parallèle à l'axe optique ressort de la lentille en passant par le *foyer image* F' .

▪ Les positions de l'*objet* et de l'*image* sont reliées par les *relations de conjugaison* :

$$\boxed{\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{OF'}} \quad \text{et} \quad \boxed{\overline{FA} \times \overline{F'A'} = -\overline{OF'}^2}$$

Relation de conjugaison de Descartes Relation de conjugaison de Newton

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les relations et lois énoncées précédemment.
- Savoir tracer les rayons lumineux traversant une lentille mince convergente.
- Savoir utiliser les notations algébriques dans les relations de conjugaison.
- Connaître le modèle de la *lunette afocale* et déterminer ses caractéristiques (cf. exercice).

EXERCICE 9 La lunette astronomique (*)

La lunette astronomique est un système centré constitué d'un objectif (représenté en Figure 8) et d'un oculaire. L'objectif est assimilé à une lentille mince convergente de centre optique O_1 , de distance focale f'_1 et de diamètre D_1 . L'oculaire est une lentille mince convergente de centre optique O_2 , de distance focale f'_2 et de diamètre D_2 . L'objectif donne, d'un objet éloigné, une image réelle appelée *image intermédiaire*. Cette dernière est observée au moyen de l'oculaire.

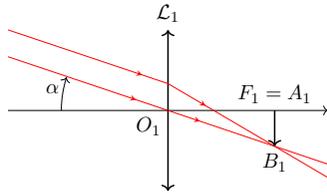


Fig 8. Objectif de la lunette astronomique.

- 1 Ce système doit être utilisé dans les *conditions de GAUSS*. Décrire ces conditions.
- 2 À quelle condition l'œil d'un observateur, supposé sans défaut, n'accomode pas (ne se fatigue pas) ? En déduire la position relative de l'objectif et de l'oculaire lorsque l'observateur n'accomode pas. Ce système optique possède-t-il des foyers ? Comment se nomme un tel système optique ?
- 3 Réaliser un schéma, sans respecter les échelles, montrant le devenir d'un faisceau incident faisant un angle θ avec l'axe optique et émergeant sous un angle θ' dans les conditions de GAUSS. On fera apparaître l'image intermédiaire sur le schéma.
- 4 Déterminer l'expression du grossissement de la lunette $G = \frac{\theta'}{\theta}$ en fonction de f'_1 et f'_2 , et calculer ce grossissement si $f'_1 \simeq 1,0$ m et $f'_2 \simeq 20$ mm.

7 Le photon

Rappels du cours :

- La *photon* est une particule quantique *relativiste* de masse $m_\phi = 0$ kg, d'énergie $\mathcal{E}_\phi = h\nu$ (relation de PLANCK-EINSTEIN) et de *quantité de mouvement* $p_\phi = \frac{h}{\lambda}$ (relation de DE BROGLIE), avec $\lambda = \frac{c}{\nu}$ la *longueur d'onde* du photon, ν sa fréquence, c sa célérité et h la constante de PLANCK.
- Le *phénomène photoélectrique* permet de vérifier expérimentalement la relation de PLANCK-EINSTEIN. Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ suffisante frappe une plaque de zinc, des électrons d'énergie cinétique $\frac{1}{2}m_e v_e^2$ sont arrachés. Le bilan d'énergie s'écrit ainsi :

$$h\nu = W + \frac{1}{2}m_e v_e^2$$

avec $W \geq 0$ J le *travail d'extraction* de l'électron de la plaque de métal, m_e et v_e respectivement la masse et la vitesse de l'électron arraché.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les propriétés du photon.
- Savoir réaliser un bilan d'énergie appliqué à l'effet photoélectrique (cf. exercice).

EXERCICE 10 Le photon corpusculaire (*)

On considère le montage de cellule photoémissive représentée en Figure 9. La cathode K du montage, en césium, est éclairée par une lumière incidente de fréquence ν . Pour $\nu \leq \nu_S$, on observe une émission d'électrons depuis la cathode. Aucun phénomène n'est observé en deçà de la fréquence seuil ν_S .

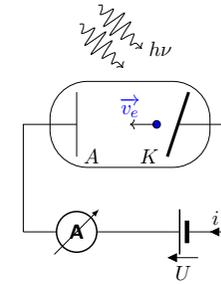


Fig 9. Cellule photoémissive.

- 1 Exprimer l'énergie d'un photon \mathcal{E}_ϕ en fonction de h et de sa fréquence ν .
- 2 Exprimer l'énergie cinétique \mathcal{E}_k d'un électron de masse m_e et de vitesse \vec{v}_e .
- 3 Établir un bilan d'énergie sur le système {photon absorbé+électron extrait} en fonction de \mathcal{E}_ϕ et \mathcal{E}_k sachant que l'extraction d'un électron de la cathode nécessite un apport énergétique appelé travail d'extraction W_S .
- 4 Exprimer le travail d'extraction W_S en fonction de h et de ν_S .
- 5 La tension d'arrêt U_0 est la tension U à imposer entre l'anode et la cathode pour n'observer plus aucun courant électrique dans le circuit. Exprimer U_0 en fonction de la charge élémentaire e , W_S , h et ν .
- 6 MILLIKAN fait les relevés du tableau de la Figure 10. Que conclure ?

ν (10^{14} Hz)	5,0	6,0	7,5	10,0
$-U$ (V)	0,19	0,60	1,22	2,26

Fig 10. Résultats expérimentaux de R. MILLIKAN.

Données :

vitesse de la lumière : $c \simeq 3,00 \times 10^8$ m · s⁻¹.

charge élémentaire : $e \simeq 1,6 \times 10^{-19}$ C.

8 Le circuit RC

Rappels du cours :

- Le *conducteur ohmique*, le *condensateur* et la *diode* sont trois dipôles passifs dont les schémas électriques sont représentés en Figure 11. Le *générateur de tension* est un dipôle actif (délivrant du courant électrique) représenté en Figure 11.

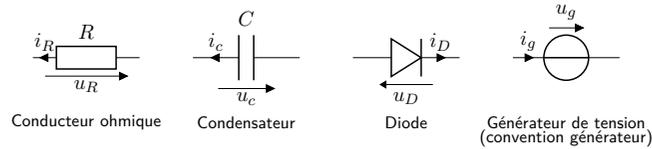


Fig 11. Schémas des dipôles électriques

Les lois de comportement permettent de relier tension électrique u et intensité du courant i aux bornes de chaque dipôle en convention récepteur (u et i en sens opposés) :

$$u_R(t) = R \times i_R(t) \quad \text{et} \quad i_c(t) = C \frac{du_c(t)}{dt} \quad \text{et} \quad \begin{cases} i_D = 0 & \text{si } u_D \leq 0 \\ u_D = 0 & \text{si } i_D \geq 0 \end{cases}$$

Loi d'Ohm

avec R la résistance électrique du conducteur ohmique et C la capacité du condensateur.

Les caractéristiques des différents dipôles statiques sont représentées en Figure 12.

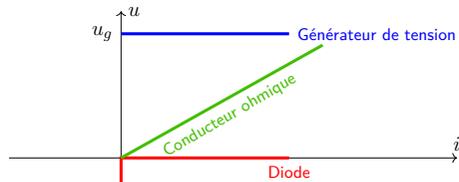
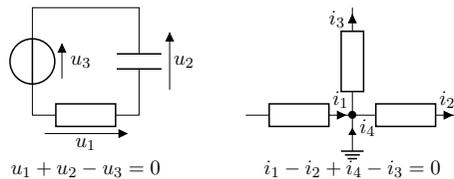


Fig 12. Caractéristiques des dipôles statiques

- Les *loi des mailles* et *loi des nœuds* permettent respectivement d'établir une loi sur la somme des tensions algébriques dans une maille et sur la somme des courants algébriques confluant en un nœud du circuit.



Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les représentations schématiques des dipôles électriques.
- Connaître les lois de comportement et les caractéristiques des dipôles.
- Connaître la loi des mailles et la loi des nœuds.
- Savoir établir l'équation différentielle vérifiée par les paramètres électrocinétiques dans un circuit RC à une maille (cf. exercice).
- Savoir résoudre une équation différentielle linéaire d'ordre un à coefficients constants (cf. exercice).

EXERCICE 11 Dimensionnement de résistance (*)

On considère un circuit composé d'un générateur de résistance interne $r \simeq 50 \Omega$, d'un conducteur ohmique de résistance R et d'une LED. Le tout est branché en série. On cherche à dimensionner la résistance R pour que l'intensité i du courant ne dépasse pas 15 mA conformément à la documentation technique de la LED.

- Schématiser le montage électrique décrit.
- Par lecture graphique sur le tracé de caractéristiques de la Figure 13, indiquer la tension délivrée par le générateur et celle aux bornes de la LED pour $i \simeq 15 \text{ mA}$.

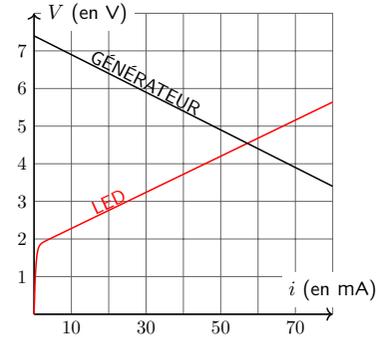


Fig 13. Caractéristiques de la LED et du générateur.

- En déduire la tension aux bornes du conducteur ohmique ainsi que la valeur de sa résistance R .

EXERCICE 12 Circuit RC série (*)

On considère le circuit RC série représenté sur la Figure 14, constitué d'un conducteur ohmique de résistance R , d'un condensateur de capacité C et d'un générateur de tension délivrant un courant i de tension électrique E constante.

À l'instant $t = 0$, l'interrupteur K est fermé et on suit l'évolution de la tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur.

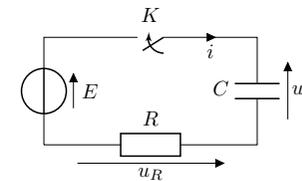


Fig 14. Circuit RC série.

- Établir un lien entre E , u_c et u_R une fois l'interrupteur fermé.
- Que dire de l'intensité i du courant traversant chaque dipôle du circuit ?
- Rappeler les lois de comportement du conducteur ohmique et du condensateur.
- Montrer que u_c vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\tau \frac{du_c}{dt}(t) + u_c(t) = E$$

- avec τ à exprimer en fonction de R et C .
- Résoudre cette équation différentielle et trouver la loi d'évolution de la tension $u_c(t)$ pour un condensateur initialement déchargé (soit $u_c(0) = 0 \text{ V}$).

1 Équilibres chimiques

Rappels du cours :

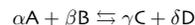
- L'activité chimique d'un corps X est définie en fonction de sa nature :

$$a(X) = \frac{[X]}{C^\ominus} \quad \text{et} \quad a(X) = 1$$

Espèce dissoute solvant ou solide

avec $C^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration standard.

- Le quotient de réaction Q_r de la réaction :



est défini à tout instant par :

$$Q_r(t) = \frac{a(C)^\gamma \times a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \times a(B)^\beta}$$

- Le critère d'évolution spontané d'un système chimique vers son équilibre précise qu'au bout d'un temps suffisamment long, le quotient de réaction $Q_r(t)$ tend vers la constante d'équilibre $K(T)$ de la réaction (dont la valeur ne dépend que de la température T).

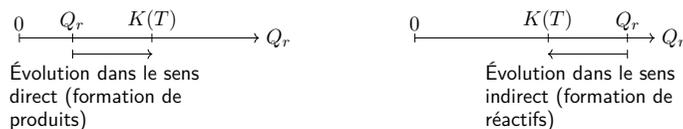


Fig 1. Critère d'évolution spontané

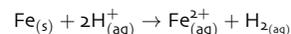
Si Q_r atteint $K(T)$ la réaction est équilibrée sinon elle sera totale avec disparition du réactif limitant.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Savoir équilibrer une réaction chimique et dresser un tableau d'avancement.
- Savoir utiliser l'activité chimique, calculer un quotient de réaction.
- Savoir utiliser le critère d'évolution spontané pour prédire le sens d'évolution d'une réaction.
- Être capable de décrire l'état final d'un système chimique (cf. exercice).

EXERCICE 13 Attaque du fer par HCl (*)

On étudie l'attaque du fer métallique $\text{Fe}_{(s)}$ par l'acide chlorhydrique. Cette réaction est lente et totale et a pour équation bilan :



Dans le tube à essai, on a introduit 0,10 g de poudre de fer et 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Dresser un tableau d'avancement afin de déterminer le réactif limitant ainsi que l'état final du système.

EXERCICE 14 Réaction acide-base (*)

On dissout dans un litre d'eau $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ d'ammoniac $\text{NH}_{3(aq)}$.

- Déterminer la concentration en ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ et en ammoniac $\text{NH}_{3(aq)}$ dans la solution à l'équilibre chimique.

Données : $K_a(\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_{3(aq)}) = 10^{-9,2}$.

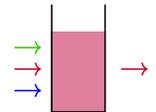
2 Méthodes d'analyse chimiques

Rappels du cours :

- L'absorbance A d'une solution colorée est reliée à la concentration $[X]$ de l'espèce colorée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \ell \varepsilon [X]$$

avec ℓ la longueur de la cuve de spectrophotométrie (en cm), ε le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et $[X]$ la concentration molaire de l'espèce colorée.



Cadre de validité : solution faiblement concentrée ($A \leq 3$), non diffusante et non fluorescente, lumière incidente monochromatique.

- La conductivité σ d'une solution ionique est reliée à la concentration X des n espèces ioniques par la loi de KOHLRAUSCH :

$$\sigma = \lambda_1 [X_1] + \dots + \lambda_n [X_n]$$

avec λ_i ($i \in \llbracket 1; n \rrbracket$) la conductivité molaire ionique (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) de l'espèce i et $[X_i]$ la concentration molaire de l'espèce i .

Cadre de validité : solutions ioniques pas trop concentrées.

- La conductivité σ est reliée à la conductance G mesurée par un conductimètre par l'intermédiaire de la constante de cellule k :

$$G = k\sigma$$

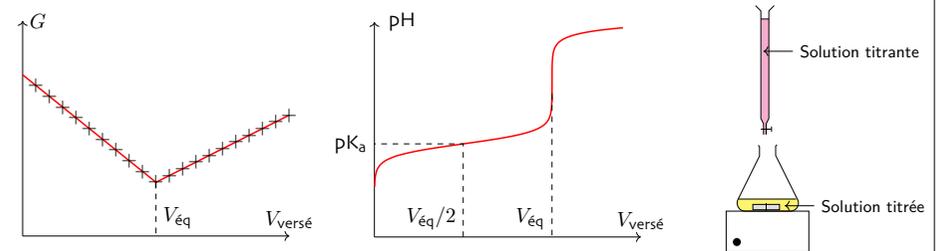
- Le pH d'une solution est défini à partir de l'activité chimique $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ de l'ion hydronium H_3O^+ en solution :

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad \text{avec} \quad a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\ominus} \quad (C^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Dans une solution aqueuse (dont le solvant est l'eau), le pH varie entre 0 et 14 à 25°C .

- Un titrage est une méthode de dosage d'une espèce chimique exploitant une réaction chimique rapide, totale et unique. Un titrage conductimétrique s'obtient par suivi de conductance de la solution et un titrage pH-métrique par suivi du pH au cours de la réaction.

À l'équivalence (repérée par un changement de pente ou un saut de pH), les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.



Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître les lois de BEER-LAMBERT et de KOHLRAUSCH et leur domaine de validité.
- Savoir relier les grandeurs mesurées (pH, conductance G , absorbance A) à la concentration en espèces chimiques dans une solution aqueuse.
- Savoir exploiter une courbe de titrage.

EXERCICE 15 Suivi spectrophotométrique (*)

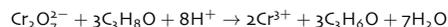
On étudie l'oxydation du propan-2-ol (C_3H_8O) par l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$). Les couples oxydo-réducteurs mis en jeu sont $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et C_3H_6O/C_3H_8O (propanone). L'ion dichromate absorbe fortement la lumière vers 360 nm, l'ion Cr^{3+} absorbe faiblement la lumière vers 600 nm, et les autres espèces chimiques n'absorbent pas la lumière.

On introduit du dichromate de potassium dans une solution aqueuse contenant du propan-2-ol en excès, en présence d'acide sulfurique également en excès. Le volume total est $V \simeq 2,0$ mL. On mesure l'absorbance de la solution à 360 nm dans une cuve de longueur $\ell \simeq 1,0$ cm.

Données : coefficient d'extinction molaire à 360 nm :

- $\epsilon_{Cr_2O_7^{2-}}^{360} \simeq 4300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- $\epsilon_{Cr^{3+}}$: négligeable.

1 Montrer que l'équation de la réaction s'écrit :



- 2 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 3 Quel est l'intérêt de mesurer l'absorbance à 360 nm ?
- 4 Établir la relation entre l'absorbance et l'avancement volumique de la réaction.
- 5 L'absorbance initiale vaut $A_0 \simeq 1,24$. Pour quelle valeur de l'avancement l'absorbance a-t-elle diminué de moitié ?

EXERCICE 16 Suivi conductimétrique (*)

On considère le montage de titrage représenté sur la Figure 2, constitué d'une solution de $V_0 \simeq 100$ mL de soude ($Na^+ + HO^-$) de concentration c_2 inconnue titrée par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $c_1 \simeq 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

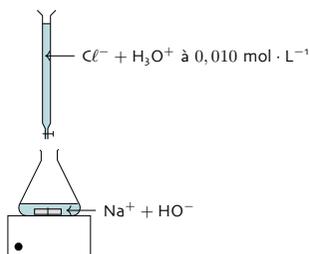


Fig 2. Montage de titrage de la soude.

Le relevé de conductivité σ en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé est :

V (mL)	2	4	6	8	10	12	14	16
σ (en $mS \cdot m^{-1}$)	2,58	2,11	1,76	1,48	1,26	1,33	1,40	1,47

Données :

$\lambda_{Na^+} \simeq 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{Cl^-} \simeq 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{HO^-} \simeq 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{H_3O^+} \simeq 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- 1 Exprimer la conductivité σ de la solution à partir de la loi de KOHLRAUSCH et de la concentration de chaque espèce ionique en solution.
- 2 Décrire l'évolution de la concentration en ions H_3O^+ et HO^- avant et après l'équivalence.
- 3 Préciser le volume $V_{\text{éq}}$ versé à l'équivalence et en déduire la concentration c_2 de la solution de soude.
- 4 Tracer l'évolution de la conductivité σ en fonction du volume V d'acide chlorhydrique versé. Comment éviter la tendance courbée de l'évolution de la conductivité σ ?

3 Cinétique chimique

Rappels du cours :

La réaction générique considérée est :



- La vitesse volumique v (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une réaction chimique est liée à l'évolution de l'avancement volumique x d'une réaction par :

$$v = -\frac{dx}{dt}$$

- Pour la réaction générique 1, la vitesse de formation v_f du produit B et la vitesse de disparition v_d du réactif A vérifie :

$$v_{dA} = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_{fB} = +\frac{d[B]}{dt}$$

soit :

$$v = -\frac{dx}{dt} = \underbrace{-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}}_{\frac{1}{\alpha} v_{dA}} = \underbrace{\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt}}_{\frac{1}{\beta} v_{fB}}$$

- Une réaction vérifiant une loi cinétique du premier ordre vérifie en plus :

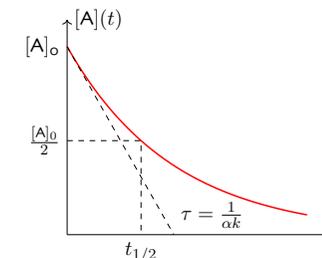
$$v = k[A]$$

avec k la constante de vitesse, de sorte que :

$$\frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0 \quad \text{soit} \quad [A](t) = [A]_0 e^{-\alpha k t}$$

- Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommé :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$$



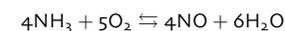
- Il est possible de contrôler la vitesse de réaction en gérant certains facteurs cinétiques :
 - La vitesse de réaction v augmente avec la concentration des réactifs.
 - La vitesse de réaction v augmente avec la température T .
 - La vitesse de réaction v augmente avec la présence d'un catalyseur.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Savoir définir une vitesse de formation, de disparition d'une espèce chimique.
- Connaître la définition de la vitesse v de la réaction et la relier aux vitesses de formation/disparition des espèces chimiques.
- Savoir établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la concentration des réactifs.
- Connaître la définition du temps de demi-réaction.
- Connaître les facteurs cinétiques qui influencent la vitesse d'une réaction.

EXERCICE 17 Oxydation de l'ammoniac (*)

L'ammoniac peut s'oxyder. L'équation stoechiométrique de la réaction s'écrit :

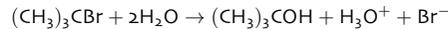


L'ammoniac (NH_3) disparaît à la vitesse de $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$:

- 1 À quelle vitesse le dioxygène disparaît-il ?
- 2 À quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?
- 3 Quelle est, à ce moment là, la vitesse de réaction ?

EXERCICE 18 Suivi conductimétrique (*)

On désire étudier la réaction totale :



où toutes les espèces sont dissoutes en milieu aqueux.

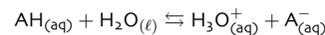
Pour cela, on mesure la conductance de la solution avec une cellule conductimétrique de constante de cellule k_{cell} . Le volume V de la solution est supposé constant.

- 1 Écrire l'expression de la conductivité de la solution en fonction (a priori) de la concentration initiale C_0 en $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ et de l'avancement volumique x .
- 2 En déduire l'avancement volumique en fonction de la conductance G , et de la valeur de la conductance à la fin de la réaction G_∞ .

4 Réactions acide-base

Rappels du cours :

- Un *acide* AH de BRØNSTED est une *espèce chimique* susceptible de libérer un proton H^+ ou de forcer le solvant à le faire. Une *base* A^- de BRØNSTED est une *espèce chimique* susceptible de capter un proton H^+ ou de forcer le solvant à le faire. Le *couple* acide-base résultant vérifie l'équation suivante :

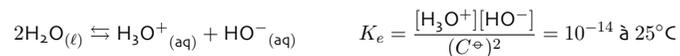


Une espèce chimique impliquée en tant qu'acide et base dans deux couples acide-base différents est qualifiée d'*amphotère* (ou *ampholyte*).

- La *constante d'acidité* K_a est la constante de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

- Les acides et les bases sont qualifiés de « forts » ou « faibles » en fonction de la nature de leur réaction de dissociation dans l'eau :
 - Un *acide fort* ou une *base forte* se dissocie totalement dans l'eau.
 - Un *acide faible* ou une *base faible* se dissocie partiellement dans l'eau.
- Lors de la mise en présence de deux espèces appartenant à des couples acide-base différents, la *réaction prépondérante* a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- L'*eau* est une espèce amphotère intervenant dans les couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$. Le *produit ionique de l'eau* K_e est la constante d'équilibre de la réaction d'*autoprotolyse* de l'eau :



Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Connaître la définition d'un acide (fort/faible), d'une base (forte/faible).
- Connaître la définition de la constante d'acidité.
- Savoir relier le pH de la solution à l'équilibre aux concentrations de chaque espèce chimique (cf. exercice).

EXERCICE 19 Les couples de l'eau (*)

On ajoute $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de soude (NaOH) en pastilles dans 250 mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 Quelle est la réaction prépondérante ? Est-elle totale ou limitée ?
- 2 Faire un bilan de matière et calculer le pH final de la solution.

EXERCICE 20 Équilibre acido-basique (*)

Une quantité $n_0 \simeq 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ammonium NH_4^+ est ajoutée à 1,0 L d'eau sans variation de volume. On observe la production d'ammoniac NH_3 et une légère acidification du milieu. Le pH de la solution à l'équilibre est 6,0.

- 1 Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- 2 Préciser la concentration de chaque espèce chimique à l'équilibre.
- 3 Calculer le taux d'avancement τ de la réaction ainsi que la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- 4 Préciser le pH de la solution à l'équilibre si on renouvelle l'expérience en mettant $n_0 \simeq 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ammonium dans 1,0 L d'eau.

EXERCICE 21 Titrage de la vitamine C (*)

La vitamine C (ou acide ascorbique) contient une fonction acide carboxylique, faible. On peut donc utiliser la réactivité de cette fonction acide pour titrer une solution de vitamine C. La formule brute de l'acide ascorbique est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Pour simplifier, on notera dans la suite le couple acide-base AH/A^- .

- 1 Écrire la réaction entre l'acide ascorbique AH et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. À quelle condition est-elle quantitative ?

On fait réagir $V_B \simeq 5,0 \text{ mL}$ de soude à $c_B \simeq 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $V_A \simeq 10,0 \text{ mL}$ de solution de vitamine C à $c_A \simeq 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution obtenue est de 3,6.

- 2 a. Déterminer la concentration en ions hydronium H_3O^+ de la solution obtenue. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- .
 - b. Grâce à un tableau d'avancement, déterminer l'avancement final et le taux d'avancement de la réaction.
 - c. La réaction considérée peut-elle être utilisée pour titrer la solution d'acide ascorbique ?

On dissout un comprimé de vitamine C dans de l'eau distillée afin de former $V_1 \simeq 200 \text{ mL}$ de solution appelée (S). On prélève 10,0 mL de (S) que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B \simeq 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie, on obtient la courbe de la Figure 3 :

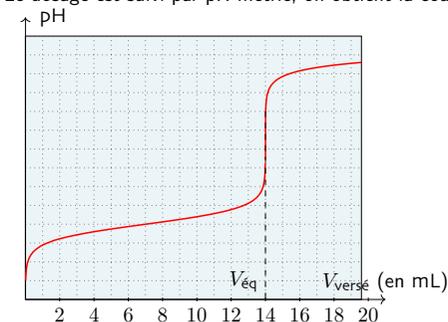


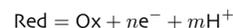
Fig 3. Relevé du pH lors du titrage.

- 3 a. Définir l'équivalence. Comment la repérer sur la courbe de pH ?
 - b. Déterminer la concentration de la solution (S) en acide ascorbique.
 - c. En déduire la masse contenue dans un comprimé de vitamine C. Comparer à l'indication « 500 mg » indiquée sur la boîte.

5 Réactions d'oxydo-réduction

Rappels du cours :

- Un *oxydant* est une espèce chimique susceptible de *capter* des électrons. Un *réducteur* est une espèce chimique susceptible de *céder* des électrons. Un *couple rédox*, noté Ox/Red vérifie la *demi-équation* électronique suivante :



- Pour équilibrer une demi-équation rédox en solution aqueuse :
 - Équilibrer en premier tous les atomes qui ne sont pas O et H.
 - Équilibrer O avec de l'eau H₂O.
 - Équilibrer H avec des protons H⁺.
 - Équilibrer les charges électroniques avec des électrons e⁻.
- Lorsque deux couples rédox sont mis en présence, la *réaction prépondérante* a lieu entre l'espèce la plus oxydante et l'espèce la plus réductrice.

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Savoir équilibrer une demi-équation rédox, ainsi qu'une équation bilan.
- Savoir appliquer l'étude de ces réactions aux dispositifs de conversions électrochimiques (piles, accumulateurs, électrolyseurs).

EXERCICE 22 Demi-équation électronique (*)

- Établir la demi-équation électronique des couples suivants en milieu acide :



- Établir la demi-équation électronique des couples suivants en milieu basique :



EXERCICE 23 Aluminium corrodé (*)

On introduit une masse $m_1 \simeq 0,270$ g de poudre d'aluminium (de masse molaire $M(\text{Al}) \simeq 27,0$ g · mol⁻¹) dans un volume $V_2 \simeq 24$ mL de solution d'acide chlorhydrique (H_(aq)⁺ + Cl_(aq)⁻) de concentration $c_2 \simeq 1,00$ mol · L⁻¹.

Des ions aluminium (III) Al_(aq)³⁺ se forment et du dihydrogène H_{2(g)} se dégage.

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui traduit la transformation observée.
- Quelle espèce chimique joue le rôle d'oxydant ? de réducteur ?
- Quelle espèce chimique est oxydée ? réduite ?
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la composition finale en quantité de matière du système étudié.
- Quel est le volume de dihydrogène dégagé dans les conditions de l'expérience à la température de 20°C sous la pression de 1,0 bar = 10⁵ Pa ?

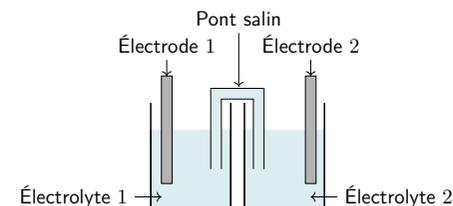
Données :

- Couples rédox : Al_(aq)³⁺/Al_(s), H_(aq)⁺/H_{2(g)}
- Constante des gaz parfaits : $R \simeq 8,31$ J · K⁻¹ · mol⁻¹

6 Electrochimie

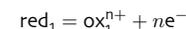
Rappels du cours :

- Une *pile électrochimique* est un dispositif mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction séparées et exploitant les échanges électroniques sous la forme d'une circulation de *courant électrique* entre deux *électrodes*.

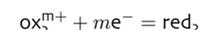


Chaque compartiment est appelé *demi-pile*. Le *pont salin* permet le passage des charges électriques d'une demi-pile à l'autre pour maintenir l'*électroneutralité* du dispositif.

- L'*anode* est l'électrode où a lieu la demi-réaction d'*oxydation*. C'est la *borne négative* de la pile.



- La *cathode* est l'électrode où a lieu la demi-réaction de *réduction*. C'est la *borne positive* de la pile.



- Les électrons ne peuvent pas circuler dans la *solution électrolytique*. Ils circulent dans des câbles métalliques de l'anode vers la cathode. Le sens de l'intensité i du courant est inversé.
- Le *faraday* \mathcal{F} correspond à une mole de charges électriques :

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e \simeq 96500 \text{ C}$$

avec \mathcal{N}_A la constante d'AVOGADRO et e la *charge électrique élémentaire*.

- La *capacité* Q (en ampère-heure A · h) d'une pile délivrant un courant électrique d'intensité i constante pendant une durée Δt est :

$$Q = i \times \Delta t$$

- Un *électrolyseur* fonctionne sur le principe inverse : un générateur de tension impose la polarité des électrodes et la nature des réactions chimiques y ayant lieu. L'anode (borne ⊕) accueille la réaction d'oxydation et la cathode (borne ⊖) accueille la réduction.
- La quantité de matière n_e d'électrons apportée à l'électrolyseur vérifie :

$$n_e \times \mathcal{F} = Q = i\Delta t$$

Compétences à maîtriser pour la rentrée :

- Savoir équilibrer des demi-équations d'oxydo-réduction.
- Connaître le schéma d'une pile et la légende associée.
- Savoir définir l'anode et la cathode.
- Identifier le sens conventionnel du courant électrique et le sens de parcours des électrons.
- Savoir relier la quantité de matière n_e d'électrons transitant dans une électrolyse avec l'intensité i du courant électrique.

EXERCICE 24 La pile à dihydrogène (*)

La pile à dihydrogène-air est une pile à combustible produisant de l'électricité par oxydation de dihydrogène (com-

bustible réducteur) et réduction de dioxygène (combustible oxydant). La réaction est accélérée par un catalyseur, généralement du platine.

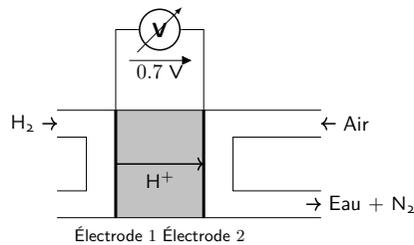


Fig 4. Schéma de la pile à dihydrogène.

Données :

Constante de FARADAY : $\mathcal{F} \simeq 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Charge élémentaire : $e \simeq 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;

Constante d'AVOGADRO :

$\mathcal{N}_A \simeq 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Constante des gaz parfaits :

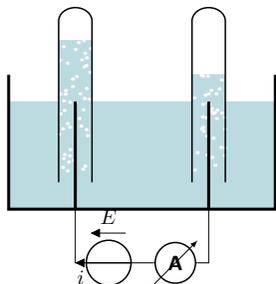
$R \simeq 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 Écrire les demi-équations rédox des couples H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.
- 2 Attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode pour chaque électrode.
- 3 Représenter le sens de parcours des électrons et le sens conventionnel du courant électrique d'intensité i .
- 4 Écrire l'équation modélisant le fonctionnement de la pile.
- 5 On estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km. Estimer la capacité Q de la pile.
- 6 En déduire l'intensité i du courant moyen délivré si le trajet dure 3h.

EXERCICE 25 Électrolyse de l'eau (*)

Protocole expérimental :

- Introduire 100 mL d'eau distillée dans l'électrolyseur. Remplir les éprouvettes graduées avec de l'eau distillée et les retourner, sans bulles d'air, sur les électrodes.
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la cuve de l'électrolyseur.
- Homogénéiser la solution à l'aide d'un agitateur et ce, particulièrement entre les électrodes.
- Réaliser le montage en série comprenant : un générateur de tension continue réglable, un électrolyseur, un multimètre utilisé en mode ampèremètre, un interrupteur.
- Fermer l'interrupteur tout en déclenchant le chronomètre et ajuster la tension aux bornes du générateur pour que l'intensité du courant soit de l'ordre de 0,3 A.



On observe un dégagement gazeux deux fois plus important en volume du côté de la borne négative du générateur.

Données : couples $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

Volume molaire des gaz $V_m \simeq 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C .

- 1 À partir de l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et du sens de circulation des électrons, écrire les équations de réaction possibles à chaque électrode.
- 2 Au vu des observations, indiquer les réactions qui se produisent réellement aux électrodes.
- 3 Établir l'expression de la quantité d'électrons ayant circulé dans le circuit pendant la durée Δt en fonction de l'intensité du courant qui a circulé dans le circuit.
- 4 Écrire l'équation de la réaction associée à l'électrolyse. Pourquoi dit-on qu'on électrolyse l'eau ?