

Correction du BAC BLANC n°1 - Obligatoire

EXERCICE 1 : ESPÈCES ACIDES EN SOLUTION (8 points) *Antilles 2003 (rattrapage)*

1. Mesure par pH-métrie

1.1.

1.1.1. Un acide selon Brønsted est une espèce chimique capable de **céder un proton H^+** .

1.1.2. $HA(aq) + H_2O(l) = A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Les couples mis en jeu sont : $HA(aq) / A^-(aq)$ et $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$.

1.1.3. D'après l'équation chimique, on a $n(H_3O^+(aq)) = n(A^-(aq))$

1.2.

1.2.1. $n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V$ donc : $n(H_3O^+)_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \times 0,200 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n(H_3O^+)_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,200 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1.2.2. $n(HA)_0 = c_0 \cdot V$ donc : $n(HA_1)_0 = n(HA_2)_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,200 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1.2.3. L'avancement maximal x_{\max} de la réaction correspond à la consommation de tout l'acide présent initialement : $n(HA)_0 - x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = c_0 \times V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Avancement final est : $x_f = n(H_3O^+) = n(A^-)$, donc $x_{f1} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$x_{f2} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Taux d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V}{c_0 \cdot V} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c_0}$. Le taux d'avancement final indique le pourcentage de l'acide initial qui se trouve dissocié dans l'état final.

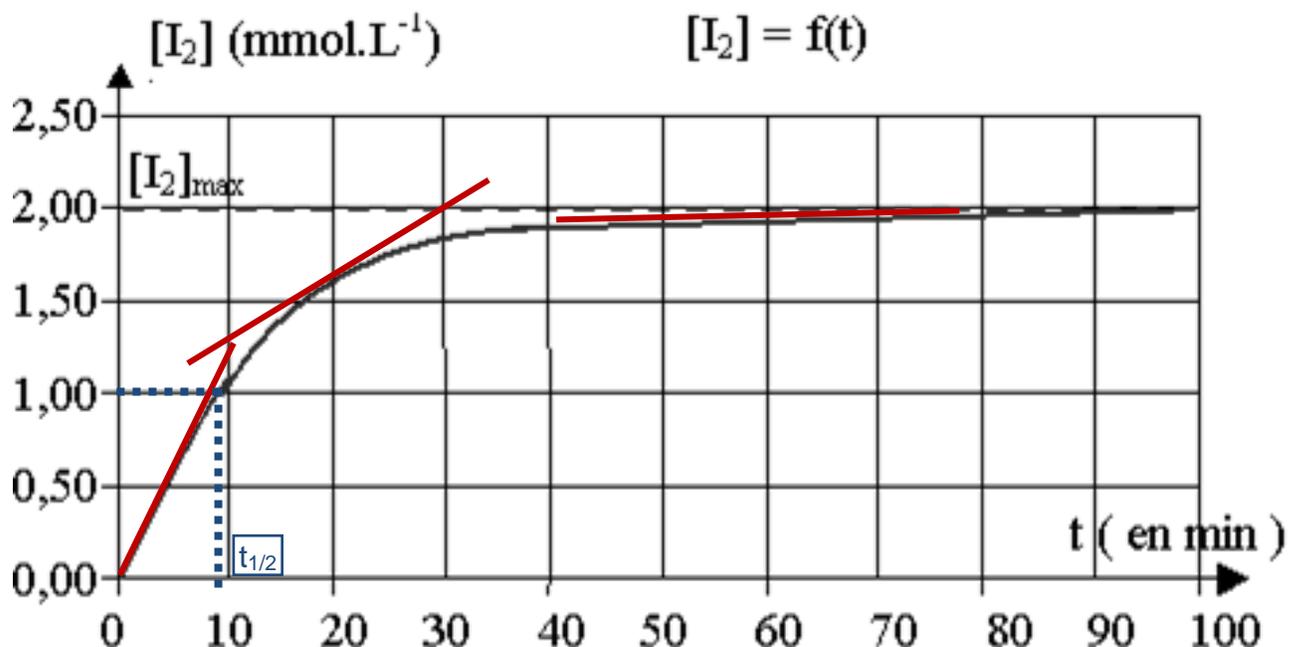
Si $\tau < 100\%$, alors la transformation est limitée : tout l'acide introduit initialement n'est pas consommé (bien qu'il soit le réactif limitant).

Pour la solution S_1 : $\tau_1 = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,13 = 13\%$ et pour la solution S_2 : $\tau_2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,0 = 100\%$

2. Suivi spectrophotométrique

2.1.

2.1.1. Voir figure.



2.1.2. La vitesse volumique de réaction est définie par $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$, donc $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d[I_2(aq)] \cdot V}{dt} = \frac{d[I_2(aq)]}{dt}$.

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe en un point est égal à la vitesse à cette date. Or les coefficients directeurs des tangentes tracées diminuent au cours du temps, la **vitesse** de réaction **diminue** au cours du temps.

Cette évolution est liée à la diminution des concentrations en réactifs au cours du temps.

2.1.3. $\left(\frac{d[I_2(aq)]}{dt}\right)_{t=0} > \left(\frac{d[I_2(aq)]}{dt}\right)_t$ donc la vitesse est maximale à la date **t = 0 min**.

2.1.4. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. $x(t_{1/2}) = x_{\text{final}} / 2$.

2.1.5. $[I_2(aq)]_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}}}{V}$ $[I_2](t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}/2}{V}$ ainsi $[I_2](t_{1/2}) = \frac{[I_2(aq)]_{\text{max}}}{2}$

Voir figure : **$t_{1/2} = 9 \text{ min}$** .

2.2.

2.2.1. Les couples mis en jeu sont : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$

2.2.2. réduction : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ ou $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

oxydation : $2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

2.2.3. L'**espèce I^-** subit une **oxydation**, en effet le produit de la réaction est l'oxydant I_2 .

2.2.4. L'acide recherché est entièrement dissocié dans l'eau et donne des ions iodure, c'est donc **HI** (acide iodhydrique).

3. Mesure conductimétrique

3.1. $\sigma = \lambda(\text{A}^-) \cdot [\text{A}^-(\text{aq})] + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$.

3.2. D'après la question 1.1.3. : $[\text{A}^-(\text{aq})] = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$, il vient : $\sigma = \lambda(\text{A}^-) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$

Soit $\lambda(\text{A}^-) = \frac{\sigma}{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]} - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1,3 \text{ mol.m}^{-3}$

$$\lambda(\text{A}^-) = \frac{53,4}{1,3} - 35,0 = 6,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

3.3. Dans le tableau la valeur de la conductivité molaire ionique la plus proche correspond à l'ion méthanoate HCOO^- , il s'agit donc de l'**acide méthanoïque HCOOH** .

EXERCICE 2 : RADIOACTIVITÉ DANS LA FAMILLE DE L'URANIUM (7 points) Antilles2003**1. Désintégration du radium**

1.1. Cette désintégration est du **type alpha**. En effet, elle s'accompagne de l'émission d'un noyau d'hélium également appelé particule α .

1.2.

1.2.1. Défaut de masse : $\Delta m = (Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) - m_x$

1.2.2. Défaut de masse du noyau de radium :

$$\Delta m(\text{Ra}) = (Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) - m_{\text{Ra}} = (88 \times 1,007) + (226-88) \times 1,009 - 225,977 = 227,858 - 225,977$$

$$\Delta m(\text{Ra}) = 1,881 \text{ u}$$

1.3. La relation d'équivalence masse-énergie est : $E = m \cdot c^2$

avec : E énergie de masse en joule, m masse de la particule en kg, c célérité de la lumière dans le vide.

1.4.

1.4.1. L'énergie de liaison E_l d'un noyau correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un noyau, pris au repos, pour le séparer en ses nucléons isolés et pris au repos.

1.4.2. Pour le noyau de radon on a : $E_l(\text{Rn}) = \Delta m \cdot c^2 = 3,04 \cdot 10^{-27} \times (3,00 \cdot 10^8)^2 = 2,74 \cdot 10^{-10} \text{ J}$

1.4.3. Ce qui fait en MeV : $E_l(\text{Rn}) = \frac{2,74 \cdot 10^{-10}}{1,60 \cdot 10^{-19} \times 10^6} = 1,71 \cdot 10^3 \text{ MeV}$

1.4.4. L'énergie de liaison par nucléon du noyau de radon est : $\frac{E_l}{A} = \frac{E_l(\text{Rn})}{222} = \frac{1,71 \cdot 10^3}{222} = 7,70 \text{ MeV.nucléon}^{-1}$.

1.5.

1.5.1. $\Delta E = [(m_{\text{Rn}} + m_{\text{He}}) - m_{\text{Ra}}] \cdot c^2$

1.5.2. $\Delta E = [(221,970 + 4,001) - 225,977] \times 1,66054 \cdot 10^{-27} \times (3,00 \cdot 10^8)^2 = -8,97 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

ΔE est négative car cette réaction nucléaire s'accompagne d'une perte de masse. Le noyau de radium cède de l'énergie au milieu extérieur.

2. Fission de l'uranium 235.

2.1. Deux noyaux sont isotopes s'ils possèdent le même numéro atomique Z mais des nombre de nucléons A différents. En fait seul le nombre de neutrons les distingue.

2.2.

2.2.1. Lors d'une fission, un gros noyau instable, sous l'effet d'un neutron, se casse en deux noyaux plus petits. Cette réaction nucléaire provoquée s'accompagne d'un dégagement d'énergie.



2.2.3. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement d'énergie :

$$E_{\text{libérée}} = 235 \times \frac{E_l}{A}(\text{U}) - [99 \times \frac{E_l}{A}(\text{Zr}) + 134 \times \frac{E_l}{A}(\text{Te})] < 0 \text{ car l'énergie est cédée vers le milieu extérieur}$$

Sur la courbe d'Aston on lit :

$$\frac{E_l}{A}(\text{U}) = 7,2 \text{ MeV.nucléon}^{-1} \quad \frac{E_l}{A}(\text{Zr}) = 8,7 \text{ MeV.nucléon}^{-1} \quad \frac{E_l}{A}(\text{Te}) = 8,5 \text{ MeV.nucléon}^{-1}$$

$$\text{Donc } E_{\text{libérée}} = 235 \times 7,2 - [99 \times 8,7 + 134 \times 8,5] = -3,1 \cdot 10^2 \text{ MeV}$$

3. Désintégration du noyau Zr.

3.1. La radioactivité β^- correspond à un noyau instable qui se désintègre spontanément pour former un nouveau noyau fils avec émission d'un électron.

3.2. Pour écrire cette équation, on a appliqué les lois de conservation du nombre de charges et du nombre de nucléons : ${}^{99}_{40}\text{Zr} \rightarrow {}^{99}_{41}\text{Nb} + {}^0_{-1}\text{e}$

EXERCICE 3 : TAUX D'ALCOOLÉMIE (5 POINTS)

Réunion 2008

1. Choix de la méthode de suivi.

- 1.1. L'ion dichromate ainsi que l'ion chrome (III) colorent la solution. Cette coloration de la solution va donc changer en fonction de l'apparition des ions chrome (III) et/ou la disparition des ions chromate. La réaction pourra donc être suivie par spectrophotométrie.
- 1.2. La spectrophotométrie est une méthode de mesure non-destructive car le système chimique n'est pas modifié par le passage de la lumière au cours de la mesure.

2. Suivi temporel.

- 2.1. On sélectionne la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce chimique étudiée.

| | | | | | | |
|--------------------|---|--------------|-------|--------|--------|-------|
| 2.2. Équation | $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}{}_{(\text{aq})} + 16 \text{H}^+{}_{(\text{aq})} = 3 \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 4 \text{Cr}^{3+}{}_{(\text{aq})} + 11 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | | | | | |
| État initial | n_0 | n_1 | Excès | 0 | 0 | Excès |
| État intermédiaire | $n_0 - 3x$ | $n_1 - 2x$ | Excès | $3x$ | $4x$ | Excès |
| État final | $n_0 - 3x_f$ | $n_1 - 2x_f$ | Excès | $3x_f$ | $4x_f$ | Excès |

2.3. On a $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V} = \frac{n_1 - 2x}{V}$ donc $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot V = n_1 - 2x$ donc $x = \frac{1}{2}(n_1 - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot V)$

2.4. On a : $A = 150 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ donc $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{A}{150}$

Donc $x = \frac{1}{2} \cdot (n_1 - \frac{A}{150} \cdot V) = \frac{1}{2} \cdot (c \cdot V' - \frac{A}{150} \cdot V)$ avec $V' = 10 \text{ mL} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

Donc $x = \frac{1}{2} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} - \frac{A}{150} \times 12 \cdot 10^{-3}) = \frac{1}{2} \cdot (20 \cdot 10^{-5} - 8,0 \cdot 10^{-5} \times A) = (10 - 4 \cdot A) \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

- 2.5. Lorsque l'absorbance n'évolue plus c'est que $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ n'évolue plus. L'avancement est alors maximal, car la transformation est totale.

Graphiquement pour $x = x_{\text{max}}$, on a $A_f = 2,39$.

Comme $x_{\text{max}} = (10 - 4 \cdot A_f) \cdot 10^{-5}$

alors $x_{\text{max}} = (10 - 4 \times 2,39) \cdot 10^{-5} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Si l'éthanol est le réactif limitant, cela signifie que les ions dichromate sont en excès. Donc en fin de réaction, il resterait des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Vérifions cette hypothèse :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{finale}} = n_1 - 2x_{\text{max}} = c \cdot V' - 2x_{\text{max}}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{finale}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} - 2 \times 4,4 \cdot 10^{-6} = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

donc comme $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{finale}} \neq 0$, l'ion dichromate est en excès alors l'éthanol est limitant.

- 2.6. L'éthanol est totalement consommé, soit $n_0 - 3x_{\text{max}} = 0$.

Donc $n_0 = 3x_{\text{max}}$, quantité de matière contenue dans 2,0 mL de sang.

Dans 1,0 L de sang la quantité de matière d'éthanol est $n = n_0 \cdot \frac{1,0}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 3x_{\text{max}} \times 500 = 1500x_{\text{max}}$

Alors la masse d'éthanol est $m = n \cdot M = 1500 \times 4,4 \cdot 10^{-6} \times 46 = 0,30 \text{ g}$ pour un litre de sang.

Le conducteur **n'est pas** en infraction puisque cette alcoolémie est inférieure à 0,5 g/L.

Variation de l'absorbance A au cours du temps

