Corrigé complet — Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme)

Physique-chimie, enseignement de spécialité **20 points** **3 h 30**

Ex 1	**Le polonium 210** Composition du noyau et isotopes · Désintégration alpha et lois de conservation · Loi de décroissance radioactive · Demi-vie et constante radioactive · Activité d'un échantillon · Énergie d'une réaction nucléaire	6 pts	1 h 18	13 questions	p. 2
Ex 2	**Titrage acidobasique - esterification** Pourcentage massique et concentration · Dilution · Estérification · Titrage acido-basique · Taux d'avancement final · Constante d'équilibre	4 pts	52 min	11 questions	p. 6
Ex 3	**Histoire d'euros...** Spectre de raies · Énergie d'un photon · Niveaux d'énergie d'un atome · Électrolyse à anode soluble · Charge électrique et quantité d'électrons	6 pts	1 h 18	13 questions	p. 10
Ex 4	**Spécialité : L'extraction de l'eugénol du clou de girofle** Hydrodistillation · Relargage · Extraction liquide-liquide · Solubilité et densité · Réaction acide-base · Chromatographie sur couche mince	4 pts	52 min	15 questions	p. 15

Comment s'en servir. Fais d'abord le sujet en temps limité, puis corrige-toi exercice par exercice. À gauche de chaque question, sur les carreaux : ce qu'il faut écrire sur ta copie. À droite : les pièges, ce qu'il faut comprendre et les méthodes.

Le polonium 210

Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Indiquer la composition d'un noyau de polonium 210, $^{210}_{84}\mathrm{Po}$.

Le numéro atomique est $Z = 84$: le noyau contient 84 protons.

Le nombre de nucléons est $A = 210$: le nombre de neutrons est $A - Z = 210 - 84 = 126$.

Le noyau $^{210}_{84}\mathrm{Po}$ est formé de **84 protons** et **126 neutrons**.

PIÈGE
Répondre « 210 neutrons » : le nombre du haut compte tous les nucléons, protons compris. Ne pas citer d'électrons non plus, la question porte sur le noyau et non sur l'atome.

2 Écrire l'équation de désintégration d'un noyau $^{210}_{84}\mathrm{Po}$ en précisant les lois de conservation utilisées (noyau fils à l'état fondamental).

Données utiles le polonium 210 est émetteur alpha ; $_{81}\mathrm{Tl}$; $_{82}\mathrm{Pb}$; $_{83}\mathrm{Bi}$; $_{85}\mathrm{At}$; $_{86}\mathrm{Rn}$

La particule alpha est un noyau d'hélium $^{4}_{2}\mathrm{He}$. On note $^{A}_{Z}\mathrm{X}$ le noyau fils : $^{210}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$.

Conservation du nombre de nucléons : $210 = A + 4$, donc $A = 206$.

Conservation du nombre de charge : $84 = Z + 2$, donc $Z = 82$.

L'élément de numéro atomique 82 est le plomb.

$$^{210}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

COMPRENDRE
Le noyau fils étant dans son état fondamental, il ne se désexcite pas : aucun photon gamma n'accompagne la désintégration et il n'y a rien à ajouter à l'équation.

MÉTHODE
Pour toute équation nucléaire : écrire le noyau inconnu $^{A}_{Z}\mathrm{X}$, appliquer les deux lois de conservation (lois de Soddy), puis identifier l'élément grâce à Z dans la liste fournie.

3 Définir la notion de noyaux isotopes.

Des noyaux isotopes ont le **même nombre de protons** Z (ils appartiennent au même élément) mais des **nombres de neutrons différents**, donc des nombres de nucléons A différents.

COMPRENDRE
Exemple : le polonium 208 et le polonium 210 ont tous deux 84 protons, mais 124 et 126 neutrons.

4 Définir le temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'un noyau radioactif.

Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la **moitié des noyaux radioactifs** initialement présents dans un échantillon s'est désintégrée : $N(t_{1/2}) = \dfrac{N_0}{2}$.

PIÈGE
Écrire qu'au bout de deux demi-vies tous les noyaux ont disparu. Il en reste un quart : la population est divisée par deux à chaque demi-vie.

5.1 Énoncer la loi de décroissance radioactive, en précisant la signification de chacun des termes.

$$N(t) = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$$

- $N(t)$: nombre de noyaux radioactifs encore présents dans l'échantillon à la date t ;
- N_0 : nombre de noyaux radioactifs présents à la date $t = 0$;
- λ : constante radioactive du noyau, en s^{-1} si t est en secondes.

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ » dans l'exponentielle, ou ne pas préciser que N compte les noyaux restants et non les noyaux désintégrés.

5.2 Sachant que $A(t) = -\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}$, montrer que l'activité $A(t)$ d'une source est proportionnelle au nombre $N(t)$ de noyaux radioactifs présents.

Données utiles $N(t) = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$ (Q5.1)

On dérive la loi de décroissance par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = N_0 \times (-\lambda)\,\mathrm{e}^{-\lambda t} = -\lambda\,N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t} = -\lambda\,N(t)$$

Donc $A(t) = -\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda\,N(t)$.

$A(t) = \lambda\,N(t)$ avec λ constante : l'activité est proportionnelle à $N(t)$.

COMPRENDRE
N diminue, sa dérivée est négative : le signe « $-$ » de la définition rend l'activité positive. Elle s'exprime en becquerels, 1 Bq valant une désintégration par seconde.

5.3 Écrire la relation entre la constante radioactive et le temps de demi-vie, puis calculer la constante radioactive du polonium 210 en s^{-1}.

Données utiles $t_{1/2} = 138$ jours

Relation : $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$

Conversion : $t_{1/2} = 138 \times 24 \times 3600 = 1{,}19 \times 10^7$ s.

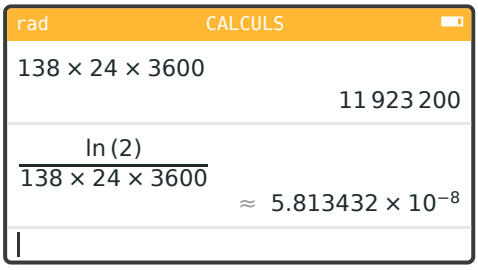
$$\lambda = \frac{\ln 2}{138 \times 24 \times 3600}$$

$\lambda = 5{,}81 \times 10^{-8}\ \mathrm{s}^{-1}$

PIÈGE
Laisser la demi-vie en jours : on obtient $5{,}02 \times 10^{-3}\ \mathrm{jour}^{-1}$, pas des s^{-1}, et l'activité de la question 6.2 ne sera pas en becquerels.

COMPRENDRE
La relation vient de $N(t_{1/2}) = N_0/2$: $\mathrm{e}^{-\lambda t_{1/2}} = 1/2$, d'où $\lambda\,t_{1/2} = \ln 2$. Trois chiffres significatifs, comme la demi-vie de 138 jours.

À LA CALCULATRICE



6.1 Calculer le nombre N de noyaux présents dans une masse $m = 1{,}00$ g de polonium 210.

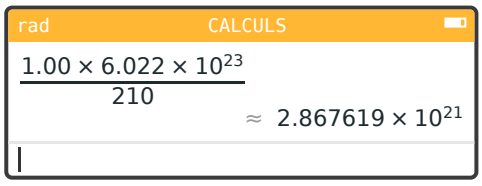
Données utiles $M(^{210}\mathrm{Po}) = 210\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

Quantité de matière : $n = \dfrac{m}{M}$, et $N = n\,N_A$, donc $N = \dfrac{m\,N_A}{M}$.

$$N = \frac{1{,}00 \times 6{,}022 \times 10^{23}}{210}$$

$N = 2{,}87 \times 10^{21}$ noyaux

À LA CALCULATRICE



6.2 Justifier, par un calcul, la phrase « un seul gramme de polonium 210 présente une activité de 166 000 milliards de becquerels ».

Données utiles $\lambda = 5{,}81 \times 10^{-8}\ \text{s}^{-1}$ (Q5.3) ; $N = 2{,}87 \times 10^{21}$ (Q6.1)

D'après la question 5.2 : $A = \lambda N$.

$$A = 5{,}81 \times 10^{-8} \times 2{,}87 \times 10^{21} = 1{,}67 \times 10^{14}\ \text{Bq}$$

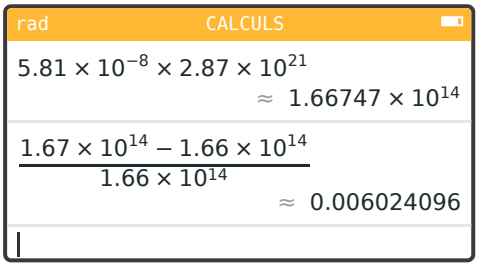
Valeur du texte : 166 000 milliards $= 166\,000 \times 10^{9} = 1{,}66 \times 10^{14}$ Bq.

L'écart relatif entre les deux valeurs est inférieur à 1 % : il vient des arrondis sur la demi-vie et la masse molaire.

$A = 1{,}67 \times 10^{14}\ \text{Bq} \approx 1{,}66 \times 10^{14}\ \text{Bq}$: la phrase est justifiée.

PIÈGE
Un milliard vaut 10^{9} et non 10^{6}. Sans conversion de la valeur du texte en puissance de dix, la comparaison n'est pas faite et la justification reste incomplète.

À LA CALCULATRICE



7 Pour la réaction bilan ${}^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + x\,{}^{4}_{2}\text{He} + y\,{}^{0}_{-1}\text{e}$, déterminer le nombre x de désintégrations α et le nombre y de désintégrations β^-.

Conservation du nombre de nucléons : $238 = 206 + 4x + 0 \times y$, donc $4x = 32$, soit $x = 8$.

Conservation du nombre de charge : $92 = 82 + 2x - y$, donc $y = 2x - 10 = 2 \times 8 - 10 = 6$.

$x = 8$ désintégrations α et $y = 6$ désintégrations β^-.

PIÈGE
Compter la charge de l'électron positivement. Son nombre de charge est -1 : chaque désintégration β^- augmente Z d'une unité.

MÉTHODE
Commencer par les nucléons : l'électron a un nombre de nucléons nul, l'équation ne contient donc que x. Reporter ensuite x dans la conservation de la charge.

8.1 Exprimer l'énergie E de la réaction ${}^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}$ à partir des données.

L'énergie de la réaction est le produit de la variation de masse du système par c^2 : $E = (m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}})\,c^2$.

$E = \left[m({}^{12}_{6}\text{C}) + m({}^{1}_{0}\text{n}) - m({}^{9}_{4}\text{Be}) - m({}^{4}_{2}\text{He}) \right] c^2$

PIÈGE
Inverser l'ordre de la différence. Avec « réactifs moins produits », on obtient l'énergie libérée, positive, et le commentaire de signe de la question 8.3 devient incohérent.

8.2 Calculer la valeur de E en joules.

Données utiles $m({}^{9}_{4}\text{Be}) = 9{,}00998$ u ; $m({}^{4}_{2}\text{He}) = 4{,}00151$ u ; $m({}^{12}_{6}\text{C}) = 11{,}99671$ u ; $m({}^{1}_{0}\text{n}) = 1{,}00866$ u ; $1\ \text{u} = 1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg ; $c = 2{,}99792 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Variation de masse : $\Delta m = 11{,}99671 + 1{,}00866 - 9{,}00998 - 4{,}00151 = -0{,}00612$ u

En kilogrammes : $\Delta m = -0{,}00612 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} = -1{,}02 \times 10^{-29}$ kg

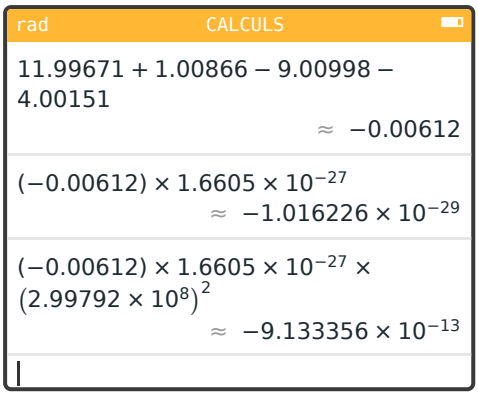
$$E = \Delta m\, c^2 = -0{,}00612 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} \times (2{,}99792 \times 10^{8})^2$$

$E = -9{,}13 \times 10^{-13}$ J

PIÈGE
Arrondir les masses avant de les soustraire : la différence ne porte que sur les dernières décimales et disparaît. Penser aussi à convertir les unités de masse atomique en kilogrammes.

COMPRENDRE
Les masses ont six ou sept chiffres, mais leur différence, 0,00612 u, n'en garde que trois : le résultat s'écrit avec trois chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



8.3 Commenter le signe de la valeur obtenue pour E.

Données utiles $E = -9{,}13 \times 10^{-13}$ J (Q8.2)

$E < 0$: la masse des produits est inférieure à celle des réactifs. Le système {béryllium + particule alpha} perd de la masse, donc de l'énergie, au cours de la réaction.

E est négative : le système **cède de l'énergie au milieu extérieur**. La réaction libère $9{,}13 \times 10^{-13}$ J.

COMPRENDRE

Cette énergie est emportée sous forme d'énergie cinétique par le noyau de carbone et surtout par le neutron, ce qui fait de l'ensemble polonium-béryllium une source de neutrons rapides.

Titrage acidobasique - esterification

Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Vérifier que la concentration de la solution commerciale S_0 en acide méthanoïque est $C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $P = 82\ \%$; $d = 1{,}18$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\times10^3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la solution : $\rho = d\,\rho_{\text{eau}}$. Un volume V de solution a donc pour masse $m_{\text{sol}} = d\,\rho_{\text{eau}}\,V$.

Masse d'acide pur dans ce volume : $m_A = \dfrac{P}{100}\,m_{\text{sol}}$, d'où la quantité $n_A = \dfrac{m_A}{M}$.

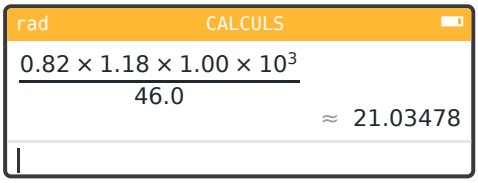
$$C_0 = \frac{n_A}{V} = \frac{P}{100}\times\frac{d\,\rho_{\text{eau}}}{M} = \frac{0{,}82\times1{,}18\times1{,}00\times10^3}{46{,}0}$$

$C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur annoncée par l'énoncé.

PIÈGE
Oublier que seuls 82 % de la masse sont de l'acide, ou confondre densité et masse volumique : d n'a pas d'unité, il faut la multiplier par ρ_{eau}.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $P = 82\ \%$, la donnée la moins précise. Le volume V se simplifie : on peut aussi raisonner directement sur 1 L de solution, de masse 1180 g.

À LA CALCULATRICE



1.2 Justifier le choix de la verrerie puis indiquer le mode opératoire pour préparer la solution diluée S de concentration C à partir de S_0.

Données utiles $C_0 = 21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C = 0{,}21\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; fioles jaugées : 100 mL, 200 mL, 500 mL, 1,00 L ; pipettes jaugées : 10,0 mL, 20,0 mL, 50,0 mL

Lors d'une dilution, la quantité d'acide prélevée se conserve : $C_0\,V_0 = C\,V$.

Facteur de dilution : $F = \dfrac{C_0}{C} = \dfrac{V}{V_0} = \dfrac{21}{0{,}21} = 100$.

Il faut une fiole dont le volume vaut 100 fois celui de la pipette. Seul couple possible : pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 1,00 L.

Mode opératoire (gants, lunettes, sous hotte : acide concentré) :

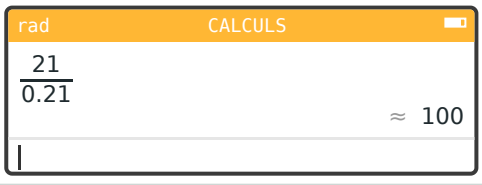
- verser un peu de S_0 dans un bécher et prélever $V_0 = 10{,}0$ mL avec la pipette jaugée munie d'une propipette ;
- introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de 1,00 L contenant déjà de l'eau distillée ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

Pipette jaugée de 10,0 mL et fiole jaugée de 1,00 L ($F = 100$).

PIÈGE
Citer une éprouvette ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée est assez précise. Ne jamais pipeter directement dans le flacon.

MÉTHODE
Dilution : calculer d'abord $F = C_{\text{mère}}/C_{\text{fille}}$, puis chercher dans la liste le couple pipette-fiole tel que $V_{\text{fiole}} = F\times V_{\text{pipette}}$.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Compléter l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol (annexe 1) et nommer les produits formés.

$$\text{HCO}_2\text{H} + \text{CH}_3{-}\text{CH}_2\text{OH} = \text{HCO}_2{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Produits : le **méthanoate d'éthyle** (ester) et l'**eau**.

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau, ou inverser les deux parties du nom (« éthanoate de méthyle » est un autre ester).

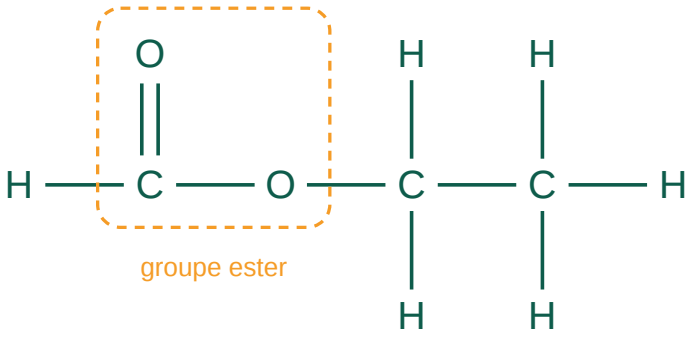
MÉTHODE
Nom d'un ester : la chaîne venue de l'acide donne le « -oate » (méthanoïque → méthanoate), celle venue de l'alcool donne le groupe alkyle (éthanol → éthyle).

1.3.2 Représenter la formule développée de l'ester obtenu.

Dans une formule développée, toutes les liaisons sont dessinées, y compris les liaisons $\mathrm{C-H}$ (voir la figure).

Méthanoate d'éthyle : $\mathrm{H-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$, à écrire avec toutes ses liaisons.

PIÈGE
Donner la formule semi-développée (groupes $\mathrm{CH_2}$ et $\mathrm{CH_3}$ non détaillés) : la question demande la formule développée. Vérifier que chaque carbone porte quatre liaisons.



1.3.2 · Formule développée du méthanoate d'éthyle

2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion hydroxyde.

L'acide méthanoïque cède un ion $\mathrm{H^+}$ à la base $\mathrm{HO^-}$:

$$\mathrm{HCO_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow HCO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide : c'est le cas entre un acide et l'ion hydroxyde, d'où la flèche simple.

2.2 Quel volume de base, noté V_{B3}, est nécessaire pour titrer l'acide méthanoïque restant ?

Données utiles $V_{B1} = 18{,}7$ mL ; $V_{B2} = 3{,}7$ mL

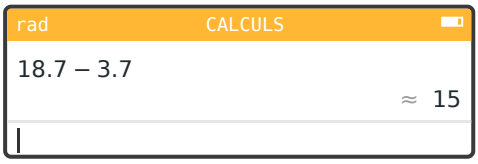
La solution d'hydroxyde de sodium versée jusqu'à l'équivalence réagit avec les deux acides : l'acide sulfurique (volume V_{B2}) et l'acide méthanoïque restant (volume V_{B3}).

$V_{B1} = V_{B2} + V_{B3}$, donc $V_{B3} = V_{B1} - V_{B2} = 18{,}7 - 3{,}7$

$V_{B3} = 15{,}0$ mL

COMPRENDRE
L'acide sulfurique est un catalyseur : il n'est pas consommé par l'estérification. Les 5 gouttes demandent donc le même volume de base avant et après le chauffage.

À LA CALCULATRICE



2.3 En exploitant l'équivalence du titrage, montrer que la quantité $n(A)$ d'acide méthanoïque présent dans le ballon en fin d'estérification est égale à $2{,}4 \times 10^{-2}$ mol.

Données utiles $C_B = 1{,}6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{B3} = 15{,}0$ mL (2.2)

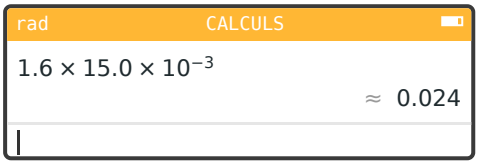
À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage (2.1), soit une mole de HO^- pour une mole d'acide :

$$n(A) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_B\, V_{B3} = 1{,}6 \times 15{,}0 \times 10^{-3}$$

$n(A) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Utiliser V_{B1} : on compterait aussi l'acide sulfurique. Penser à convertir le volume en litres.

À LA CALCULATRICE



2.4 En exploitant, si besoin, le tableau d'avancement de l'annexe 1, déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction d'estérification.

Données utiles $n_i(A) = 0{,}200$ mol ; $n(A) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol (2.3)

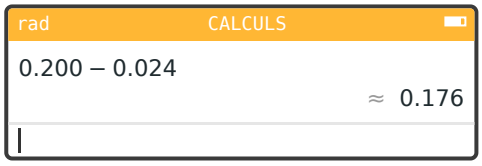
D'après la dernière ligne du tableau d'avancement, la quantité d'acide restant est $n(A) = n_i(A) - x_f$.

$x_f = n_i(A) - n(A) = 0{,}200 - 0{,}024$

$x_f = 0{,}176$ mol

COMPRENDRE
Pour une soustraction, on garde le nombre de décimales du terme le moins précis : ici les deux quantités sont connues au millième de mole, le résultat aussi.

À LA CALCULATRICE



Équation		HCO_2H + $CH_3–CH_2OH$ = $HCO_2CH_2–CH_3$ + H_2O			
État	Avancement	Quantités de matière (en mol)			
initial	x = 0	$n_i(A) = 0{,}200$	$n_i(B) = 0{,}500$	0	0
en cours	x	$n_i(A) - x$	$n_i(B) - x$	x	x
final	$x = x_f$	$n_i(A) - x_f$ = n(A) = 0,024	$n_i(B) - x_f$ = 0,324	x_f = 0,176	x_f = 0,176

2.4 · Annexe 1 complétée : tableau d'avancement de l'estérification

2.5 Exprimer le taux d'avancement final τ de la réaction d'estérification puis le calculer.

Données utiles $n_i(A) = 0{,}200$ mol ; $n_i(B) = 0{,}500$ mol ; $x_f = 0{,}176$ mol (2.4)

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$, où $x_{\max}$ est l'avancement atteint si la réaction était totale.

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n_i(A) < n_i(B)$: l'acide méthanoïque est le réactif limitant, donc $x_{\max} = n_i(A) = 0{,}200$ mol.

$$\tau = \frac{x_f}{n_i(A)} = \frac{0{,}176}{0{,}200}$$

$\tau = 0{,}88$, soit 88 %.

PIÈGE
Prendre $x_{\max} = n_i(B)$ sans chercher le réactif limitant. Un taux d'avancement est toujours compris entre 0 et 1 : $\tau < 1$ confirme que la transformation est limitée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.176}{0.200} \approx 0.88$$

2.6 Pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le taux d'avancement serait d'environ 0,67. Justifier que celui obtenu ici soit supérieur.

Le mélange initial n'est pas équimolaire : l'éthanol est en large excès ($0{,}500$ mol pour $0{,}200$ mol d'acide).

L'estérification est limitée ; l'état final dépend de la composition initiale. Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct : le réactif limitant (l'acide) est davantage consommé.

L'excès d'éthanol augmente le taux d'avancement final : $\tau = 0{,}88 > 0{,}67$.

PIÈGE
Invoquer le chauffage ou le catalyseur : ils permettent d'atteindre l'état final plus vite, sans le modifier.

COMPRENDRE
La constante K ne change pas. Avec plus d'alcool au départ, le quotient de réaction n'atteint K qu'après un avancement plus grand.

2.7 Exprimer la constante d'équilibre K associée à cette réaction d'estérification en fonction de x_f, $n(A)$ et $n_i(B)$ puis la calculer.

Données utiles $x_f = 0{,}176$ mol (2.4) ; $n(A) = 0{,}024$ mol (2.3) ; $n_i(B) = 0{,}500$ mol

À l'équilibre, $K = Q_{r,\text{éq}} = \dfrac{[\text{ester}]_{\text{éq}}\,[\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}}\,[\text{alcool}]_{\text{éq}}}$.

Chaque concentration vaut $\dfrac{n}{V}$, avec V le volume du mélange ; les volumes se simplifient. Avec les quantités de l'état final du tableau :

$$K = \frac{x_f \times x_f}{n(A) \times \left(n_i(B) - x_f\right)} = \frac{x_f^2}{n(A)\left(n_i(B) - x_f\right)}$$

$$K = \frac{0{,}176^2}{0{,}024 \times (0{,}500 - 0{,}176)}$$

$K = 4{,}0$

COMPRENDRE
Ici l'eau n'est pas le solvant : c'est un produit, en quantité comparable aux autres espèces. Elle figure donc dans l'expression de K, contrairement au cas d'une solution aqueuse.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $n(A)$. On retrouve la valeur habituelle $K \approx 4$ pour un acide carboxylique et un alcool primaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.176^2}{0.024 \times (0.500 - 0.176)} \approx 3.983539$$

Histoire d'euros...

Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Quel type de spectre obtient-on à partir d'une lampe à vapeur de mercure ?

Le gaz est monoatomique, à basse pression, et excité par une décharge électrique : la lumière émise ne contient que quelques radiations de longueurs d'onde bien définies.

On obtient un **spectre d'émission de raies** (spectre discontinu).

PIÈGE
Répondre seulement « spectre d'émission » est incomplet : un corps chaud donne aussi un spectre d'émission, mais continu. Les deux mots attendus sont « émission » et « raies ».

1.1.2 Sur un axe gradué en longueur d'onde (en nm), donner les limites du domaine visible dans le vide, puis situer les ultraviolets et les infrarouges.

Le domaine visible s'étend de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) environ.

Ultraviolets : $\lambda < 400$ nm ; visible : $400\ \text{nm} \leqslant \lambda \leqslant 800\ \text{nm}$; infrarouges : $\lambda > 800$ nm.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. Les ultraviolets sont du côté des petites longueurs d'onde (au-delà du violet), les infrarouges du côté des grandes (au-delà du rouge).



1.1.2 · Axe des longueurs d'onde dans le vide

1.1.3 Un atome de mercure émet un photon de longueur d'onde dans le vide $\lambda_1 = 253{,}6$ nm. Calculer l'énergie de ce photon en joule puis en électronvolt.

Données utiles $h = 6{,}62 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$; $c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C}$

Énergie d'un photon : $E = h\nu_1 = \dfrac{h\,c}{\lambda_1}$, avec λ_1 en mètre.

$$E = \frac{6{,}62 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{253{,}6 \times 10^{-9}} = 7{,}83 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

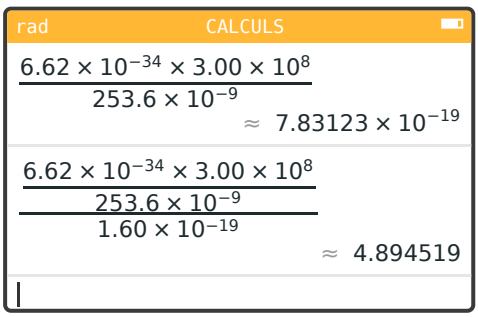
Comme $1\ \text{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J}$: $E = \dfrac{7{,}83 \times 10^{-19}}{1{,}60 \times 10^{-19}} = 4{,}89\ \text{eV}$

$E = 7{,}83 \times 10^{-19}\ \text{J} = 4{,}89\ \text{eV}$

PIÈGE
Laisser λ_1 en nanomètre : le résultat est alors faux d'un facteur 10^9. Pour passer des joules aux électronvolts, on divise par $1{,}60 \times 10^{-19}$, on ne multiplie pas.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs : h, c et e en ont trois, λ_1 en a quatre ; le résultat suit la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



1.1.4 Expliquer succinctement l'utilité d'une lampe à vapeur de mercure dans la recherche des faux billets.

Données utiles $\lambda_1 = 253{,}6$ nm

La lampe émet une radiation ultraviolette bien définie ($\lambda_1 = 253{,}6\ \text{nm} < 400\ \text{nm}$). Elle seule peut exciter les nanopigments incorporés aux encres des vrais billets, qui émettent alors par fluorescence une lumière rouge ou verte.

Un billet éclairé par la lampe qui ne prend pas de teinte rouge ou verte ne contient pas les nanopigments : il est faux.

COMPRENDRE
La fluorescence transforme un rayonnement invisible en lumière visible : le pigment absorbe un photon ultraviolet, puis réémet un photon moins énergétique, de longueur d'onde plus grande.

1.2.1 Que représentent le niveau $E_0 = -10{,}44$ eV et les niveaux E_1, E_2, E_3, E_4 ?

E_0 est le niveau d'énergie le plus bas de l'atome : c'est son état le plus stable.

E_0 : **état fondamental** ; E_1, E_2, E_3, E_4 : **états excités** de l'atome de mercure.

COMPRENDRE
Le niveau 0 eV correspond à l'atome ionisé : l'électron est arraché. Toutes les énergies de l'atome sont donc négatives, et seules ces valeurs précises sont permises (énergie quantifiée).

1.2.2 À l'aide du diagramme et de la question 1.1.3, expliquer l'émission d'un photon de longueur d'onde dans le vide $\lambda_1 = 253{,}6$ nm.

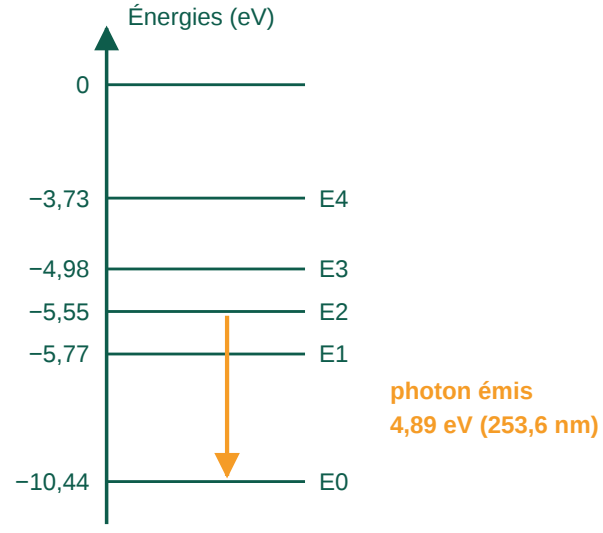
Données utiles $E = 4{,}89$ eV (1.1.3) ; $E_0 = -10{,}44$ eV ; $E_2 = -5{,}55$ eV

Un atome excité qui redescend vers un niveau inférieur émet un photon dont l'énergie est égale à l'écart entre les deux niveaux.

On cherche deux niveaux séparés de 4,89 eV :

$$E_2 - E_0 = -5{,}55 - (-10{,}44) = 4{,}89\ \text{eV}$$

Le photon de longueur d'onde λ_1 est émis lorsque l'atome passe de l'état excité E_2 à l'état fondamental E_0.

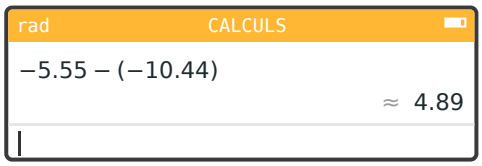


1.2.2 · Diagramme du sujet avec la transition qui émet le photon

PIÈGE
Dessiner la flèche vers le haut. Pour une émission, l'atome perd de l'énergie : la flèche part du niveau supérieur et pointe vers le niveau inférieur.

MÉTHODE
Convertir d'abord l'énergie du photon en eV, puis tester les différences entre niveaux du diagramme. Une seule convient ici : $E_1 - E_0 = 4{,}67$ eV et $E_3 - E_0 = 5{,}46$ eV ne donnent pas 4,89 eV.

À LA CALCULATRICE



1.2.3 Un atome de mercure dans son état fondamental reçoit un photon d'énergie 4,89 eV. Que se passe-t-il ?

Données utiles $E_2 - E_0 = 4{,}89$ eV (1.2.2)

L'énergie du photon est exactement égale à l'écart $E_2 - E_0$ entre l'état fondamental et un état excité : le photon peut être absorbé.

L'atome absorbe le photon et passe de l'état fondamental E_0 à l'état excité E_2.

COMPRENDRE
Un photon dont l'énergie ne correspond à aucun écart entre E_0 et un niveau excité (4,80 eV par exemple) ne serait pas absorbé. L'état excité est instable : l'atome se désexcite ensuite en réémettant un photon.

2.1 Sur quelle électrode a lieu le dépôt de cuivre ?

Le but de l'électrolyse est de recouvrir le flan. Le cuivre métallique se forme par réduction des ions Cu^{2+}, ce qui consomme des électrons : ils sont fournis par la borne négative du générateur, à laquelle le flan est relié.

Le dépôt de cuivre a lieu sur le **flan en acier**, relié à la borne $-$ du générateur (cathode).

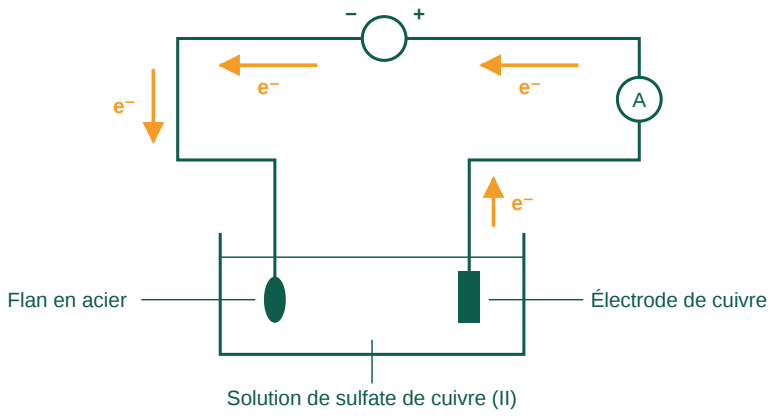
MÉTHODE
Dans une électrolyse, le générateur impose le sens du courant. L'électrode reliée à sa borne $-$ reçoit des électrons : c'est la cathode, siège de la réduction. L'électrode reliée à la borne $+$ est l'anode, siège de l'oxydation.

2.2 Indiquer sur le schéma de l'annexe le sens de circulation des électrons dans les fils électriques.

Dans les fils, les électrons circulent en sens inverse du courant : ils sortent par la borne $-$ du générateur et rentrent par sa borne $+$.

Les électrons vont de la borne $-$ du générateur vers le flan en acier, et de l'électrode de cuivre vers la borne $+$ en traversant l'ampèremètre.

PIÈGE
Flécher le sens du courant à la place de celui des électrons : le courant sort par la borne $+$, les électrons par la borne $-$. Aucun électron ne circule dans la solution, où ce sont les ions qui se déplacent.



2.2 · Annexe complétée : sens de circulation des électrons

2.3 Écrire les équations et nommer les réactions qui se déroulent aux électrodes, le seul couple mis en jeu étant Cu^{2+}/Cu.

Sur le flan en acier (cathode), les ions cuivre (II) de la solution captent des électrons : $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- = Cu(s)$. C'est une **réduction**.

Sur l'électrode de cuivre (anode), le métal cède des électrons : $Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$. C'est une **oxydation**.

Flan : réduction $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- = Cu(s)$; électrode de cuivre : oxydation $Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$.

COMPRENDRE
L'électrode de cuivre est dite « soluble » car elle se consomme. Elle libère autant d'ions Cu^{2+} que le flan en consomme : la concentration de la solution reste constante.

2.4 Exprimer la surface du flan à recouvrir, en déduire le volume de métal à déposer, puis montrer que $m(\mathrm{Cu}) = \dfrac{\pi\, e\, d^2\, \mu(\mathrm{Cu})}{2} + \pi\, e\, \ell\, d\, \mu(\mathrm{Cu})$ et que sa valeur est 0,18 g.

Données utiles $d = 21$ mm ; $\ell = 1{,}5$ mm ; $e = 25\ \mu$m ; $\mu(\mathrm{Cu}) = 8{,}9 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$

Le flan est un cylindre : deux disques de rayon $\dfrac{d}{2}$ et une surface latérale de périmètre πd et de hauteur ℓ.

$$S = 2 \times \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 + \pi\, d\, \ell = \frac{\pi\, d^2}{2} + \pi\, d\, \ell$$

La couche est très mince ($e \ll d$) : son volume est $V = S \times e = \dfrac{\pi\, e\, d^2}{2} + \pi\, e\, \ell\, d$.

Masse de cuivre : $m(\mathrm{Cu}) = \mu(\mathrm{Cu}) \times V = \dfrac{\pi\, e\, d^2\, \mu(\mathrm{Cu})}{2} + \pi\, e\, \ell\, d\, \mu(\mathrm{Cu})$

Faces : $\dfrac{\pi \times 25 \times 10^{-6} \times (21 \times 10^{-3})^2 \times 8{,}9 \times 10^3}{2} = 1{,}54 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg}$

Tranche : $\pi \times 25 \times 10^{-6} \times 1{,}5 \times 10^{-3} \times 21 \times 10^{-3} \times 8{,}9 \times 10^3 = 0{,}22 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg}$

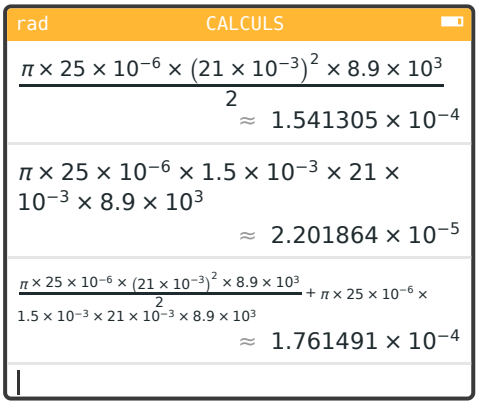
Somme : $m(\mathrm{Cu}) = 1{,}54 \times 10^{-4} + 0{,}22 \times 10^{-4} = 1{,}76 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg}$

$m(\mathrm{Cu}) = 1{,}8 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg} = 0{,}18\ \mathrm{g}$: on retrouve bien la valeur annoncée.

PIÈGE
Oublier l'une des deux faces, ou la tranche. Toutes les longueurs se convertissent en mètre ($25\ \mu\mathrm{m} = 25 \times 10^{-6}$ m) car la masse volumique est en $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; le résultat sort alors en kilogramme.

COMPRENDRE
La lettre e désigne ici l'épaisseur du dépôt, et non plus la charge élémentaire de la partie I. Les deux faces portent l'essentiel du dépôt, la tranche environ un huitième.

À LA CALCULATRICE



2.5 Calculer la charge électrique Q qui a traversé le circuit pendant la durée de l'électrolyse.

Données utiles $m(\mathrm{Cu}) = 0{,}18$ g (2.4) ; $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $F = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

D'après $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$, il faut deux moles d'électrons par mole de cuivre déposé :

$$n(e^-) = 2\, n(\mathrm{Cu}) = \frac{2\, m(\mathrm{Cu})}{M(\mathrm{Cu})}$$

La charge transportée par ces électrons est $Q = n(e^-) \times F$, donc :

$$Q = \frac{2\, m(\mathrm{Cu})\, F}{M(\mathrm{Cu})} = \frac{2 \times 0{,}18 \times 96\,500}{63{,}5} = 5{,}5 \times 10^2\ \mathrm{C}$$

$Q = 5{,}5 \times 10^2$ C

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : chaque ion $\mathrm{Cu^{2+}}$ capte deux électrons. La masse reste en gramme ici, puisque la masse molaire est en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

COMPRENDRE
Le faraday est la charge d'une mole d'électrons. Le résultat est donné avec deux chiffres significatifs, comme la masse 0,18 g.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2 \times 0.18 \times 96\,500}{63.5} \approx 547.0866$$

2.6 Calculer la durée Δt de cette électrolyse.

Données utiles $I = 5{,}0$ A ; Q (2.5)

L'intensité est constante : $Q = I \times \Delta t$, donc

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{2\,m(\text{Cu})\,F}{M(\text{Cu})\,I} = \frac{2 \times 0{,}18 \times 96\,500}{63{,}5 \times 5{,}0} = 1{,}1 \times 10^2 \text{ s}$$

$\Delta t = 1{,}1 \times 10^2$ s, soit un peu moins de deux minutes.

MÉTHODE

Chaîne à retenir pour toute électrolyse ou pile : masse → quantité de matière → quantité d'électrons (demi-équation) → charge $Q = n(e^-)\,F$ → durée par $Q = I\,\Delta t$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2 \times 0.18 \times 96\,500}{63.5 \times 5.0} \approx 109.4173$$

Spécialité : L'extraction de l'eugénol du clou de girofle

Bac S 2010 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Quel nom porte le montage dans lequel est placé le ballon ?

Le ballon contient de l'eau et la poudre de clou de girofle ; les vapeurs formées sont condensées puis recueillies.

C'est un montage d'**hydrodistillation**.

PIÈGE
Ne pas répondre « chauffage à reflux » : dans un reflux, le réfrigérant est vertical et le liquide condensé retombe dans le ballon. Ici il est incliné et le liquide sort du montage.

1.2 Nommer, sur l'annexe 1, les éléments numérotés du montage.

- 1 : support élévateur
- 2 : chauffe-ballon
- 3 : réfrigérant droit (réfrigérant à eau)
- 4 : erlenmeyer, qui recueille le distillat

1 : support élévateur ; 2 : chauffe-ballon ; 3 : réfrigérant droit ; 4 : erlenmeyer.

COMPRENDRE
Le support élévateur est une sécurité : en l'abaissant, on écarte tout de suite le chauffe-ballon du ballon si l'ébullition s'emballe.

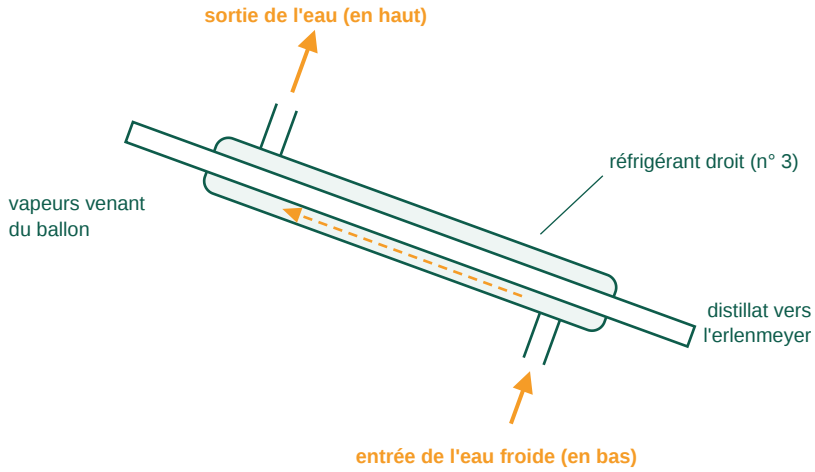
1.3 Indiquer, sur l'annexe 1, le sens de circulation de l'eau dans la verrerie n° 3. Quel est le rôle de cette verrerie ?

L'eau froide entre par la tubulure la plus basse du réfrigérant (côté erlenmeyer) et ressort par la tubulure la plus haute (côté ballon).

Les vapeurs qui sortent du ballon se refroidissent au contact de la paroi froide du tube intérieur.

Le réfrigérant **condense les vapeurs** : elles redeviennent liquides et s'écoulent dans l'erlenmeyer.

MÉTHODE
Dans tout réfrigérant, l'eau entre par le bas et sort par le haut : le manchon reste ainsi plein d'eau, sans poche d'air, et le refroidissement est efficace sur toute la longueur.



1.3 · Annexe 1 complétée : circulation de l'eau dans le réfrigérant (verrerie n° 3)

1.4 Expliquer l'utilité de la pierre ponce.

La pierre ponce **régularise l'ébullition** : les bulles de vapeur se forment sur ses grains, ce qui évite les à-coups et les projections de liquide dans le ballon.

2.1 Écrire l'équation de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

Le chlorure de sodium est un solide ionique ; il se dissocie en ions dans l'eau.

$$\mathrm{NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)}$$

PIÈGE
Ne pas faire figurer $\mathrm{H_2O}$ parmi les réactifs : l'eau est le solvant, elle apparaît seulement dans la mention (aq). Les états physiques sont attendus.

2.2 Expliquer le principe de l'opération de relargage.

Données utiles eugénol et acétyleugénol : peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau salée

L'eugénol et l'acétyleugénol sont peu solubles dans l'eau : une petite partie reste donc dissoute dans l'eau du distillat. D'après le tableau, ils sont insolubles dans l'eau salée.

En dissolvant du sel, on rend ces espèces insolubles dans la phase aqueuse : elles la quittent et rejoignent l'huile essentielle, ce qui améliore la séparation des deux phases.

COMPRENDRE
Le relargage ne crée rien : il déplace vers l'huile essentielle ce qui restait dissous dans l'eau. Il prépare l'extraction par l'éther en limitant les pertes.

3 Représenter l'ampoule à décanter ; indiquer les phases organique et aqueuse ; justifier la position des deux phases.

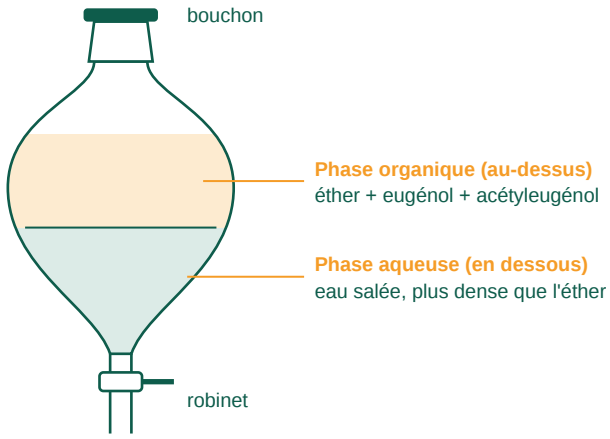
Données utiles $d_{\text{eau}} = 1$; $d_E = 0{,}71$; éther non miscible à l'eau

L'éther n'est pas miscible à l'eau : on observe deux phases. L'eugénol et l'acétyleugénol, très solubles dans l'éther et insolubles dans l'eau salée, passent dans l'éther.

$d_E = 0{,}71 < d_{\text{eau}} = 1$: la phase la moins dense surnage.

La **phase organique** (éther) est **au-dessus**, la **phase aqueuse** (eau salée) est **en dessous**.

PIÈGE
La justification attendue est la comparaison des densités, pas la solubilité. Un schéma sans légende ou sans comparaison chiffrée ne rapporte pas tous les points.



3 · Ampoule à décanter après décantation

4.1 Donner la formule de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

$$\mathrm{Na^+(aq) + HO^-(aq)}$$

PIÈGE
Écrire NaOH désigne le solide. En solution, les ions sont dispersés : on écrit les deux ions avec la mention (aq).

4.2 L'acétyleugénol se trouve-t-il dans la phase aqueuse ou dans la phase organique ? Justifier.

Données utiles acétyleugénol : peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, pas de réaction acido-basique avec HO^-

L'acétyleugénol ne réagit pas avec les ions hydroxyde : il n'est pas transformé. Il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther.

L'acétyleugénol reste dans la **phase organique** (éther).

4.3 Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénol R-OH en ion eugénate R-O^-.

Données utiles couple $R-OH\,/\,R-O^-$; l'eugénol réagit avec l'ion hydroxyde

L'eugénol est l'acide du couple $R-OH\,/\,R-O^-$; il cède un ion H^+ à la base HO^- (couple $H_2O\,/\,HO^-$).

$$R-OH + HO^-\,(aq) \longrightarrow R-O^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
C'est le cœur de la séparation : l'ion eugénate, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, passe en phase aqueuse, alors que l'acétyleugénol reste dans l'éther.

4.4.1 Donner la formule de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

$$H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

PIÈGE
HCl est le chlorure d'hydrogène, un gaz. Dans l'eau, il est entièrement transformé en ions oxonium et chlorure.

4.4.2 Écrire les deux équations chimiques modélisant les transformations qui ont lieu dans le bécher.

Données utiles le bécher contient les ions $R-O^-$ et les ions HO^- en excès

Les ions oxonium réagissent avec les deux bases présentes dans le bécher.

Avec les ions hydroxyde restants : $H_3O^+\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$

Avec les ions eugénate :
$R-O^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow R-OH + H_2O\,(l)$

$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2\,H_2O$ et $R-O^- + H_3O^+ \longrightarrow R-OH + H_2O$

MÉTHODE
Avant d'écrire une réaction dans un mélange, faire l'inventaire des espèces présentes. La soude a été versée en excès à l'étape 4 : il reste des ions HO^-, d'où la seconde réaction.

4.4.3 Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

Données utiles pH final égal à 1

L'acide neutralise d'abord l'excès d'ions hydroxyde, puis transforme les ions eugénate en eugénol.

L'acide chlorhydrique sert à **reformer l'eugénol R-OH** à partir de l'ion eugénate.

COMPRENDRE
Un pH de 1 montre que l'acide est en excès : tous les ions eugénate ont été transformés. L'eugénol, peu soluble dans l'eau, pourra alors être extrait par l'éther.

5 Une nouvelle extraction liquide-liquide est réalisée avec l'éther. Quelle phase doit-on récupérer ? Pourquoi ?

Données utiles eugénol : peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther ; $d_E = 0{,}71$

L'eugénol reformé est très soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau : il passe dans l'éther.

On récupère la **phase organique** (phase supérieure), qui contient l'eugénol.

PIÈGE
À l'étape 4, on gardait la phase aqueuse (ion eugénate) ; ici, on garde la phase organique (eugénol). Se demander à chaque fois sous quelle forme se trouve l'espèce cherchée.

6 Interpréter en justifiant le chromatogramme obtenu.

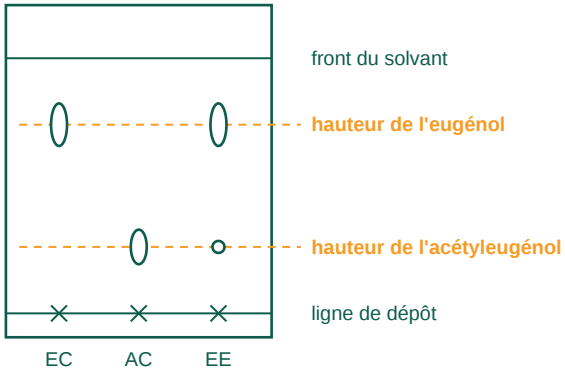
Le dépôt EE donne deux taches : l'eugénol extrait contient deux espèces, il n'est pas pur.

La tache la plus haute, la plus grosse, est à la même hauteur que celle de l'eugénol commercial EC : l'extrait contient bien de l'eugénol.

La petite tache est à la même hauteur que celle de l'acétyleugénol commercial AC : il reste un peu d'acétyleugénol.

L'extrait contient de l'**eugénol** et des traces d'**acétyleugénol** : la séparation n'a pas été totale.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : en vertical, le nombre de taches d'un dépôt donne le nombre d'espèces ; en horizontal, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce.



6 · Chromatogramme du sujet : les deux taches de EE comparées aux références