Corrigé complet — Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme)

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

Ex 1	**Spécialité : La chimie pour nettoyer les lentilles de contact** Catalyse hétérogène · Demi-équations d'oxydoréduction · Dosage par étalonnage conductimétrique · Titrage conductimétrique · Conductivité et loi de Kohlrausch · Concentration en masse	4 pts	52 min	12 questions	p. 2
Ex 2	**Les réactions de fission et leur utilisation pour la production d'énergie** Isotopes · Loi de décroissance radioactive · Temps de demi-vie · Fission et lois de conservation · Interaction forte · Diagramme énergétique	5,5 pts	1 h 05	19 questions	p. 7
Ex 3	**Feu d'artifice et élément cuivre** Conservation de l'énergie mécanique · Deuxième loi de Newton et chute libre · Énergie d'un photon · Demi-équations d'oxydoréduction · Dissolution et dilution · Dosage par étalonnage (loi de Beer-Lambert)	6,5 pts	1 h 18	17 questions	p. 12
Ex 4	**La chimie au service de la dermatologie** Acide selon Brönsted · Conductivité et avancement à l'équilibre · Taux d'avancement final · Dilution · Titrage acido-basique · Estérification	4 pts	52 min	12 questions	p. 18

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.

Spécialité : La chimie pour nettoyer les lentilles de contact

Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Définir le terme « catalyseur ».

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une transformation sans en modifier l'état final.

Il est consommé puis régénéré au cours de la transformation : on le retrouve intact à la fin et il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Catalyseur : espèce qui **augmente la vitesse** de la réaction et qui est **régénérée** en fin de transformation.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur « ne participe pas » à la réaction. Il intervient dans les étapes intermédiaires, mais il est entièrement restitué.

1.2 Pourquoi qualifie-t-on cette catalyse d'hétérogène ?

Le catalyseur, le platine, est solide ; le réactif, l'eau oxygénée, est en solution aqueuse.

Catalyseur et réactif ne sont pas dans la même phase (solide et liquide) : la catalyse est **hétérogène**.

COMPRENDRE
La réaction a lieu à la surface du platine. Le déposer en couche fine sur un disque offre une grande surface de contact avec très peu de métal.

1.3 Écrire les deux demi-équations électroniques des couples mis en jeu, puis en déduire l'équation de la décomposition de l'eau oxygénée.

Données utiles couples $H_2O_2\,(aq)$ / $H_2O\,(l)$ et $O_2\,(g)$ / $H_2O_2\,(aq)$

Réduction de l'oxydant H_2O_2 :

$$H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$$

Oxydation du réducteur H_2O_2 :

$$H_2O_2\,(aq) = O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$$

On additionne les deux demi-équations : les $2\,e^-$ et les $2\,H^+$ se simplifient.

$$2\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + O_2\,(g)$$

COMPRENDRE
L'eau oxygénée est l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre : elle réagit sur elle-même. Une telle réaction s'appelle une dismutation.

MÉTHODE
Demi-équation : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons.

2.1 Associer chacun des deux modes opératoires à un type de dosage : par étalonnage ou par titrage.

Premier mode opératoire : on compare la conductivité de S à celles de solutions de concentrations connues, sans transformation chimique. C'est un dosage par étalonnage.

Deuxième mode opératoire : les ions chlorure sont consommés par une réaction chimique avec les ions argent et on repère l'équivalence. C'est un dosage par titrage.

Mode opératoire 1 : **étalonnage** ; mode opératoire 2 : **titrage**.

2.2.1 Déterminer la concentration molaire du chlorure de sodium dans la solution diluée S, puis dans la solution commerciale, en expliquant l'exploitation de la figure 1.

Données utiles $\sigma_S = 1{,}8\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; solution commerciale diluée 10 fois

Les points de la figure 1 sont alignés avec l'origine : la conductivité est proportionnelle à la concentration, $\sigma = k\,c$. On trace la droite d'étalonnage passant par l'origine et au plus près des points.

On place $\sigma_S = 1{,}8\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ sur l'axe des ordonnées et on lit l'abscisse du point correspondant de la droite : $c_S = 14\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Vérification : la droite passe par le point $(50\ ;\ 6{,}3)$, donc $k = 0{,}126\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ et $c_S = \dfrac{1{,}8}{0{,}126} = 14\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

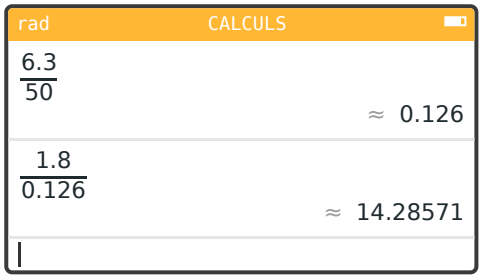
La solution commerciale est dix fois plus concentrée que S : $c = 10\,c_S$.

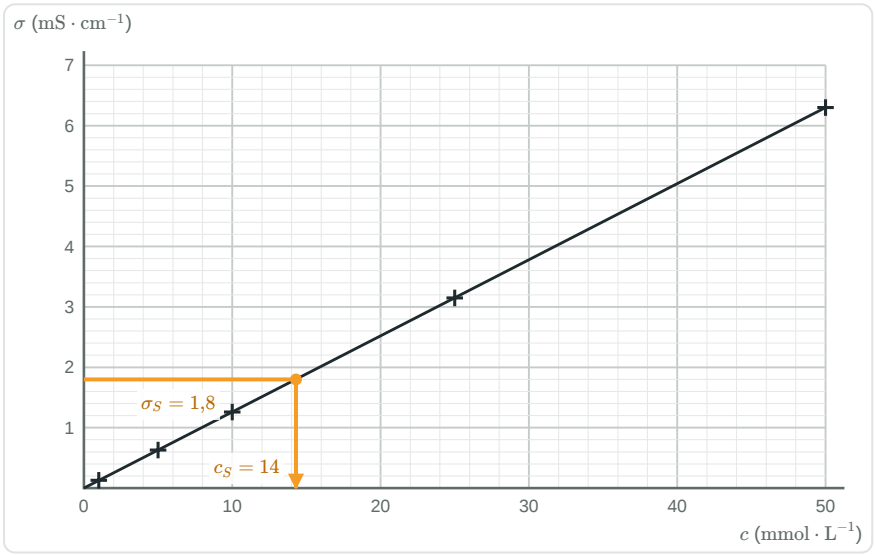
$$c_S = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } c = 0{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
S'arrêter à c_S. La valeur lue sur le graphique est celle de la solution diluée : il faut multiplier par 10 pour revenir au produit commercial.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme σ_S : la lecture graphique ne permet pas mieux. La dilution au dixième ramène la solution dans le domaine de la gamme étalon (0 à 50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

À LA CALCULATRICE





2.2.1 · Figure 1 de l'annexe complétée : droite d'étalonnage et lecture de c_S

2.2.2 En déduire la concentration massique c_{m1} du chlorure de sodium dans la solution commerciale.

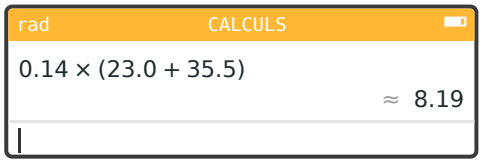
Données utiles $c = 0{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.2.1) ; $M(\text{Na}) = 23{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{NaCl}) = 23{,}0 + 35{,}5 = 58{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{m1} = c \times M(\text{NaCl}) = 0{,}14 \times 58{,}5$$

$$c_{m1} = 8{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

À LA CALCULATRICE



2.3.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du deuxième mode opératoire.

Les ions argent du bécher réagissent avec les ions chlorure versés pour former le précipité blanc de chlorure d'argent. Les ions Na^+ et NO_3^- sont spectateurs.

$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$$

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation n'est plus au programme actuel de spécialité. Le suivi conductimétrique d'un titrage et son exploitation, eux, y figurent toujours.

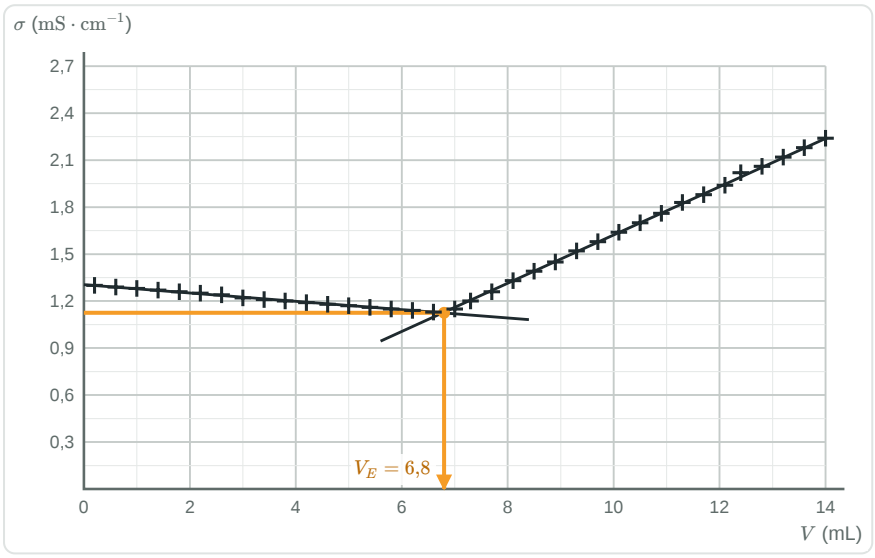
2.3.2 À l'aide de la figure 2, déterminer le volume à l'équivalence V_E en expliquant la démarche.

Les points de la figure 2 se répartissent sur deux portions de droite : l'une décroissante, l'autre croissante.

On trace la droite moyenne de chaque portion, en laissant de côté les points de la zone arrondie. L'équivalence correspond au changement de pente : V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

$V_E = 6{,}8$ mL

PIÈGE
Prendre l'abscisse du point de mesure le plus bas. C'est l'intersection des deux droites prolongées qui donne V_E, pas un point expérimental.



2.3.2 · Figure 2 de l'annexe complétée : les deux droites se coupent en V_E

2.3.3 Indiquer, sans justification, les espèces ioniques parmi NO_3^-, Na^+, Ag^+ et Cl^- présentes dans la solution pour $V < V_E$, puis pour $V > V_E$.

Pour $V < V_E$: Ag^+ (en excès), NO_3^- et Na^+.

Pour $V > V_E$: Cl^- (en excès), NO_3^- et Na^+.

Avant l'équivalence : NO_3^-, Na^+, Ag^+ ; après l'équivalence : NO_3^-, Na^+, Cl^-.

PIÈGE
Oublier Na^+ avant l'équivalence. Cet ion spectateur est apporté avec chaque millilitre versé et il s'accumule dès le début.

2.3.4 À partir des expressions de σ avant et après l'équivalence et des conductivités molaires ioniques, justifier la décroissance de σ avant l'équivalence et son augmentation après.

Données utiles en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $\lambda(\mathrm{Ag^+}) = 6{,}19 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{NO_3^-}) = 7{,}14 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5{,}01 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63 \times 10^{-3}$; volume du bécher supposé constant

Avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\mathrm{NO_3^-})\,[\mathrm{NO_3^-}] + \lambda(\mathrm{Ag^+})\,[\mathrm{Ag^+}] + \lambda(\mathrm{Na^+})\,[\mathrm{Na^+}]$$

Le volume étant constant, $[\mathrm{NO_3^-}]$ ne varie pas. Chaque ion $\mathrm{Cl^-}$ versé consomme un ion $\mathrm{Ag^+}$ et s'accompagne d'un ion $\mathrm{Na^+}$: dans le bécher, un ion $\mathrm{Ag^+}$ est remplacé par un ion $\mathrm{Na^+}$. Comme $\lambda(\mathrm{Na^+}) < \lambda(\mathrm{Ag^+})$, la conductivité diminue.

Après l'équivalence :

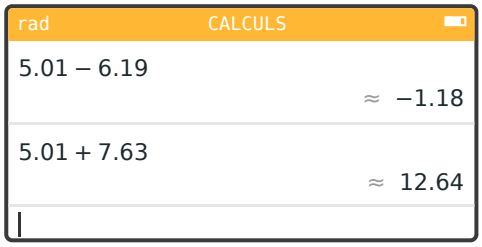
$$\sigma = \lambda(\mathrm{NO_3^-})\,[\mathrm{NO_3^-}] + \lambda(\mathrm{Na^+})\,[\mathrm{Na^+}] + \lambda(\mathrm{Cl^-})\,[\mathrm{Cl^-}]$$

Il n'y a plus d'ions $\mathrm{Ag^+}$: les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ versés s'accumulent sans réagir. $[\mathrm{Na^+}]$ et $[\mathrm{Cl^-}]$ augmentent, $[\mathrm{NO_3^-}]$ reste constante, donc la conductivité augmente.

Avant V_E : $\mathrm{Ag^+}$ remplacé par $\mathrm{Na^+}$, moins conducteur, σ décroît.
Après V_E : $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ s'ajoutent, σ croît.

COMPRENDRE
Les pentes se comparent : avant, elle est proportionnelle à $\lambda(\mathrm{Na^+}) - \lambda(\mathrm{Ag^+}) = -1{,}18 \times 10^{-3}$; après, à $\lambda(\mathrm{Na^+}) + \lambda(\mathrm{Cl^-}) = 12{,}64 \times 10^{-3}$. D'où une faible descente suivie d'une montée nette.

À LA CALCULATRICE



2.3.5 Déterminer la concentration molaire c_0 des ions chlorure dans la solution commerciale en expliquant l'exploitation des résultats, puis en déduire la concentration massique c_{m2} du chlorure de sodium.

Données utiles $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 10{,}0\ \mathrm{mL}$; $V_E = 6{,}8\ \mathrm{mL}$ (2.3.2) ; $M(\mathrm{NaCl}) = 58{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ (2.2.2)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction $\mathrm{Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl}$:

$$n(\mathrm{Cl^-})_{\text{versé}} = n(\mathrm{Ag^+})_{\text{initial}} \quad \text{soit} \quad c_0\,V_E = c_1\,V_1$$

$$c_0 = \frac{c_1\,V_1}{V_E} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{6{,}8} = 0{,}15\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Chaque mole de NaCl dissous apporte une mole de $\mathrm{Cl^-}$, donc la concentration en chlorure de sodium vaut aussi c_0 :

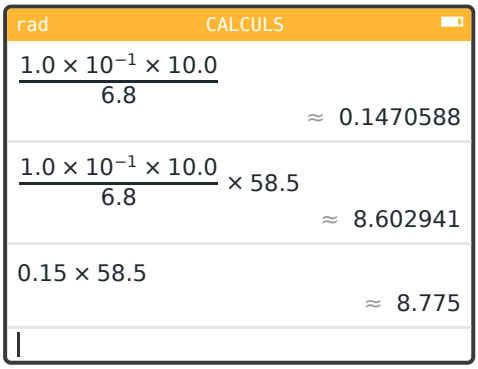
$$c_{m2} = c_0 \times M(\mathrm{NaCl}) = 0{,}147 \times 58{,}5$$

$c_0 = 0{,}15\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $c_{m2} = 8{,}6\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Compter les 90 mL d'eau distillée dans le calcul. L'eau ne change pas la quantité d'ions $\mathrm{Ag^+}$: seuls c_1 et V_1 interviennent.

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie $0{,}147$ pour le calcul suivant. Avec $0{,}15$ on obtiendrait $8{,}8\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$: l'arrondi se fait une seule fois, à la fin.

À LA CALCULATRICE



2.3.6 Le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %. Les deux résultats obtenus pour c_m respectent-ils ce critère ?

Données utiles notice : $0{,}85$ g de chlorure de sodium pour 100 mL de solution ; $c_{m1} = 8{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.2.2) ; $c_{m2} = 8{,}6\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.3.5)

Indication du fabricant : $c_m = \dfrac{m}{V} = \dfrac{0{,}85}{0{,}100} = 8{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Écart relatif pour l'étalonnage : $\dfrac{|c_{m1} - c_m|}{c_m} = \dfrac{|8{,}2 - 8{,}5|}{8{,}5} = 3{,}5\ \%$

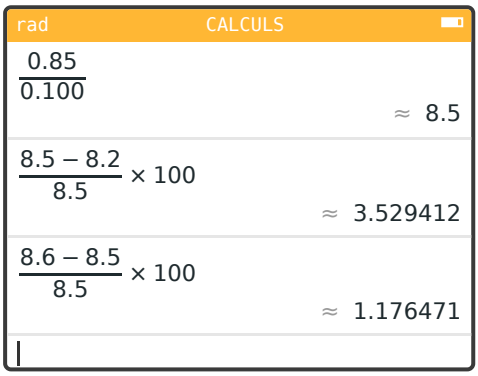
Écart relatif pour le titrage : $\dfrac{|c_{m2} - c_m|}{c_m} = \dfrac{|8{,}6 - 8{,}5|}{8{,}5} = 1{,}2\ \%$

Écarts de $3{,}5\ \%$ et $1{,}2\ \%$, tous deux inférieurs à $10\ \%$: les deux résultats satisfont au critère de qualité.

PIÈGE

Diviser par la valeur mesurée. L'écart relatif se rapporte à la valeur de référence, ici celle du fabricant, et 100 mL se convertissent en $0{,}100$ L.

À LA CALCULATRICE



Les réactions de fission et leur utilisation pour la production d'énergie

Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 2 **5,5 points** **Durée conseillée 1 h 05**

1.1 Qu'appelle-t-on noyaux isotopes ?

Deux noyaux sont isotopes s'ils ont le même nombre de protons Z (même élément chimique) mais des nombres de neutrons différents, donc des nombres de nucléons A différents.

Isotopes : même Z, A différents. Exemple : ${}^{238}_{92}\mathrm{U}$ et ${}^{235}_{92}\mathrm{U}$.

1.2 Donner la loi de décroissance radioactive $N(t)$ en fonction de N_0 et de la constante radioactive λ.

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

PIÈGE

Oublier le signe « $-$ » dans l'exponentielle : le nombre de noyaux radioactifs diminue au cours du temps.

1.3 Définir le temps de demi-vie radioactive $t_{1/2}$.

Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs présents initialement dans l'échantillon s'est désintégrée.

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

1.4 Par combien N_0 est-il divisé au bout d'une durée $t = 2\,t_{1/2}$? Et au bout de $t = n\,t_{1/2}$, avec n entier ?

À chaque durée $t_{1/2}$ écoulée, le nombre de noyaux restants est divisé par 2.

Après $2\,t_{1/2}$: $N = \dfrac{N_0}{2 \times 2} = \dfrac{N_0}{4}$.

Après $n\,t_{1/2}$: N_0 a été divisé n fois de suite par 2.

À $t = 2\,t_{1/2}$, N_0 est divisé par 4 ; à $t = n\,t_{1/2}$, N_0 est divisé par 2^n : $N = \dfrac{N_0}{2^n}$.

MÉTHODE

Vérification par la loi : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\lambda}$, donc $N(n\,t_{1/2}) = N_0\,\mathrm{e}^{-n\ln 2} = \dfrac{N_0}{2^n}$.

1.5.1 Donner, sous forme de nombres entiers, les rapports R_{238} et R_{235} de l'âge de la Terre au temps de demi-vie de l'uranium 238, puis de l'uranium 235.

Données utiles âge de la Terre : $4{,}5 \times 10^9$ ans ; $t_{1/2}({}^{238}\mathrm{U}) = 4{,}50 \times 10^9$ ans ; $t_{1/2}({}^{235}\mathrm{U}) = 0{,}713 \times 10^9$ ans

$$R_{238} = \frac{4{,}5 \times 10^9}{4{,}50 \times 10^9} = 1$$

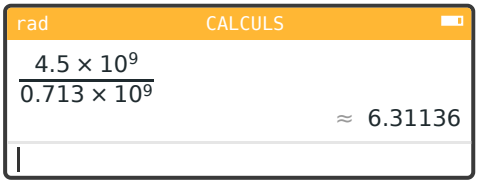
$$R_{235} = \frac{4{,}5 \times 10^9}{0{,}713 \times 10^9} = 6{,}3 \approx 6$$

$R_{238} = 1$ et $R_{235} \approx 6$

COMPRENDRE

L'âge de la Terre n'a que deux chiffres significatifs et l'énoncé demande des entiers : on arrondit $6{,}3$ à 6, ce qui permet d'utiliser le résultat de la question 1.4.

À LA CALCULATRICE



1.5.2 Les deux isotopes étant supposés formés en quantités égales N_0, en déduire les nombres N_{238} et N_{235} de noyaux actuellement présents en fonction de N_0.

Données utiles $R_{238} = 1$ et $R_{235} \approx 6$ (1.5.1) ; $N = \dfrac{N_0}{2^n}$ (1.4)

Depuis la formation de la Terre, il s'est écoulé 1 demi-vie pour l'uranium 238 et environ 6 demi-vies pour l'uranium 235.

$$N_{238} = \frac{N_0}{2} \text{ et } N_{235} = \frac{N_0}{2^6} = \frac{N_0}{64}$$

1.5.3 En déduire le rapport des populations des noyaux d'uranium 238 et 235 actuellement présents, puis justifier la différence d'abondance entre ces deux noyaux.

Données utiles $N_{238} = \dfrac{N_0}{2}$ et $N_{235} = \dfrac{N_0}{2^6}$ (1.5.2)

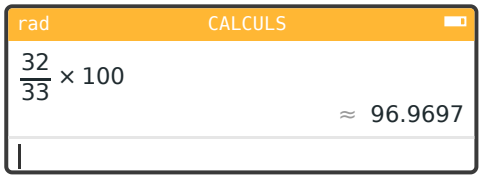
$$\frac{N_{238}}{N_{235}} = \frac{N_0}{2} \times \frac{2^6}{N_0} = 2^5 = 32$$

L'uranium 235 a une demi-vie environ six fois plus courte : il s'est désintégré beaucoup plus vite que l'uranium 238. Il en reste donc aujourd'hui beaucoup moins, ce qui explique la différence d'abondance.

$\dfrac{N_{238}}{N_{235}} = 32$: l'uranium 238 est environ 32 fois plus abondant que l'uranium 235.

COMPRENDRE
Ce rapport donne environ 97 % d'uranium 238, un peu moins que le tableau 1 (plus de 99 %). Le modèle est simplifié : les deux isotopes n'ont pas été formés en quantités exactement égales.

À LA CALCULATRICE



2.1 Donner la définition de la fission nucléaire.

La fission est une réaction nucléaire provoquée : sous l'impact d'un neutron, un noyau lourd se scinde en deux noyaux plus légers. Elle s'accompagne de l'émission de neutrons et d'une libération d'énergie.

Fission : un noyau lourd, percuté par un neutron, se casse en deux noyaux plus légers en libérant de l'énergie.

PIÈGE
Confondre avec la fusion, où deux noyaux légers s'assemblent en un noyau plus lourd.

2.2 Quel phénomène risque de se produire si $k \geqslant 2$?

Chaque fission libère au moins deux neutrons, qui peuvent à leur tour provoquer chacun une nouvelle fission, et ainsi de suite. Le nombre de fissions par seconde augmente alors très rapidement, ainsi que l'énergie libérée.

Il risque de se produire une réaction en chaîne, qui peut s'emballer.

COMPRENDRE
Dans un réacteur, des barres de contrôle absorbent une partie des neutrons pour qu'une fission n'en déclenche en moyenne qu'une seule autre.

2.3 Compléter l'équation ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{93}_{Z}\mathrm{Rb} + {}^{A}_{55}\mathrm{Cs} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$ en donnant Z et A et en précisant les lois utilisées.

Lois de conservation (lois de Soddy) :

- conservation du nombre de charge : $92 + 0 = Z + 55 + 2 \times 0$, donc $Z = 92 - 55 = 37$;
- conservation du nombre de nucléons : $235 + 1 = 93 + A + 2 \times 1$, donc $A = 236 - 95 = 141$.

$${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{93}_{37}\mathrm{Rb} + {}^{141}_{55}\mathrm{Cs} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant le neutron : on trouverait $A = 142$.

3.1 Quelle est la nature de la force d'interaction qui assure la cohésion du noyau ? Est-elle attractive ou répulsive ?

La cohésion du noyau est assurée par l'interaction forte, attractive entre tous les nucléons (protons et neutrons).

COMPRENDRE
Sa portée est très courte, de l'ordre de la taille du noyau (10^{-15} m) : elle n'agit qu'entre nucléons très proches.

3.2 Quelle est la nature de l'autre force d'interaction s'exerçant entre les protons ? Est-elle attractive ou répulsive ?

Les protons portent tous une charge électrique positive.

Entre les protons s'exerce l'interaction électrostatique (électrique), répulsive car les charges sont de même signe.

3.3.1 Les positions relatives des niveaux d'énergie des états 1 et 3 sont-elles compatibles avec le fait que la réaction de fission libère de l'énergie ?

Sur le diagramme, $E_3 < E_1$: en passant de l'état 1 à l'état 3, l'énergie du système diminue. Le système cède donc l'énergie $E_1 - E_3$ au milieu extérieur.

Oui : $E_3 < E_1$, la fission libère l'énergie $E_1 - E_3$.

3.3.2 Justifier qu'il faut apporter de l'énergie au noyau pour le déformer. Est-ce compatible avec les positions relatives des niveaux d'énergie des états 1 et 2 ?

Déformer le noyau, c'est augmenter la distance moyenne entre les nucléons. Or, à faible distance, la force de cohésion, attractive, l'emporte : elle s'oppose à cet éloignement. Il faut donc fournir de l'énergie au noyau pour écarter les nucléons malgré cette attraction.

Sur le diagramme, $E_2 > E_1$: l'énergie du système augmente entre l'état 1 et l'état 2, il a bien reçu de l'énergie.

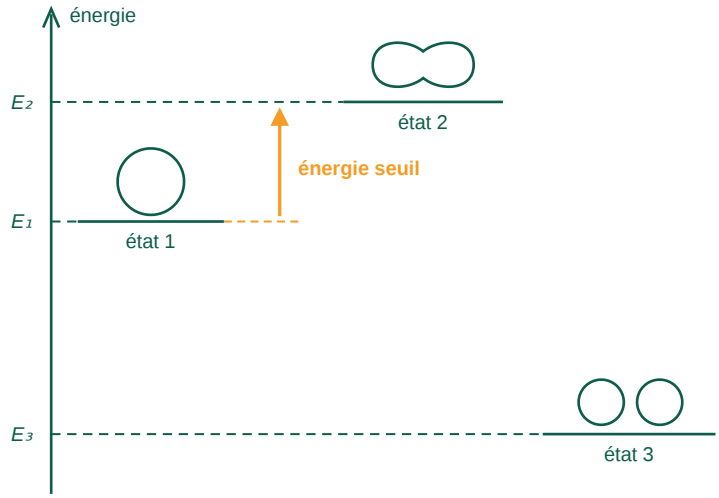
Il faut apporter de l'énergie pour vaincre l'attraction entre nucléons ; c'est compatible avec $E_2 > E_1$.

3.3.3 Représenter par une flèche, sur le diagramme de la figure 8 de l'annexe, l'énergie seuil à apporter au noyau pour réaliser la fission.

L'énergie seuil est l'énergie minimale à fournir pour passer de l'état 1 à l'état 2 : la flèche part du niveau E_1 et monte jusqu'au niveau E_2.

Énergie seuil : $E_s = E_2 - E_1$ (flèche verticale de E_1 vers E_2).

PIÈGE
Tracer la flèche entre E_3 et E_2, ou entre E_1 et E_3 : cette dernière représente l'énergie libérée par la fission.



3.3.3 · Figure 8 de l'annexe complétée : l'énergie seuil est tracée en orange (diagramme non à l'échelle)

4.1 À l'aide des tableaux 2 et 3, déterminer celui des quatre noyaux qui ne peut pas conduire à une fission après capture d'un neutron pratiquement au repos.

Données utiles ^{233}U : $E_a = 6{,}8$ MeV, $E_s = 6{,}0$ MeV ; ^{235}U : 6,5 et 5,9 MeV ; ^{238}U : 4,8 et 5,8 MeV ; ^{239}Pu : 6,5 et 5,9 MeV

La fission n'est possible que si l'énergie apportée par la capture atteint l'énergie seuil : $E_a \geqslant E_s$.

- ^{233}U : $6{,}8 > 6{,}0$, fission possible ;
- ^{235}U : $6{,}5 > 5{,}9$, fission possible ;
- ^{238}U : $4{,}8 < 5{,}8$, fission impossible ;
- ^{239}Pu : $6{,}5 > 5{,}9$, fission possible.

Seul l'uranium 238 ne peut pas conduire à une fission : $E_a = 4{,}8\ \text{MeV} < E_s = 5{,}8\ \text{MeV}$.

MÉTHODE
Comparer les deux tableaux colonne par colonne : l'énergie seuil du tableau 3 est celle du noyau formé après capture (^{239}U pour l'uranium 238).

4.2.1 Pour le noyau trouvé en 4.1, quelle condition doit vérifier l'énergie cinétique du neutron pour que la fission soit possible après sa capture ?

Données utiles $E_a = 4{,}8$ MeV ; $E_s = 5{,}8$ MeV

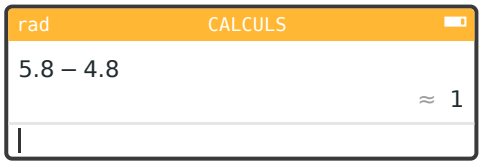
L'énergie apportée par la capture, $E_c + E_a$, doit atteindre l'énergie seuil :

$$E_c + E_a \geqslant E_s \quad \text{soit} \quad E_c \geqslant E_s - E_a$$

$E_s - E_a = 5{,}8 - 4{,}8 = 1{,}0\ \text{MeV}$

$E_c \geqslant 1{,}0\ \text{MeV}$

À LA CALCULATRICE



4.2.2 Justifier l'expression « neutrons rapides » pour désigner les neutrons utilisés dans les réacteurs de génération IV.

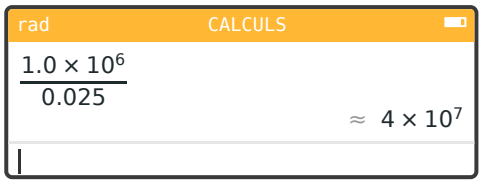
Données utiles $E_c \geqslant 1{,}0$ MeV (4.2.1) ; neutron quasiment au repos : $E_c = 0{,}025$ eV

Pour provoquer la fission après capture par l'uranium 238, le neutron doit avoir une énergie cinétique d'au moins $1{,}0\ \text{MeV} = 1{,}0 \times 10^6\ \text{eV}$, soit $4{,}0 \times 10^7$ fois celle d'un neutron lent ($0{,}025$ eV).

Or $E_c = \frac{1}{2} m v^2$: la masse du neutron étant constante, une énergie cinétique beaucoup plus grande correspond à une vitesse beaucoup plus grande.

Ces neutrons ont une grande énergie cinétique, donc une grande vitesse : ce sont des « neutrons rapides ».

À LA CALCULATRICE



4.2.3 Compte tenu de la grande différence d'abondance entre l'uranium 238 et l'uranium 235, expliquer qualitativement comment les réacteurs à « neutrons rapides » permettent d'optimiser la consommation des ressources en uranium.

Les réacteurs actuels, à neutrons lents, n'exploitent que la fission de l'uranium 235, qui représente moins de 1 % de l'uranium naturel : l'uranium 238 (plus de 99 %) n'y est pas fissile.

Avec des neutrons rapides, l'uranium 238 peut lui aussi servir de combustible.

Les réacteurs à neutrons rapides utilisent l'isotope de loin le plus abondant : la quasi-totalité du minerai devient exploitable, au lieu de moins de 1 %.

Feu d'artifice et élément cuivre

Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 En justifiant, identifier chacune des courbes d'énergie de la figure 2.

Les actions de l'air sont négligées : la fusée n'est soumise qu'à son poids, son énergie mécanique se conserve. La courbe **1**, horizontale, est celle de E_m.

Avec l'origine en O, $E_p = Mgy$: nulle au départ, elle augmente quand la fusée monte. C'est la courbe **2**.

$E_c = \frac{1}{2}Mv^2$ diminue, car la fusée ralentit pendant la montée. C'est la courbe **3**.

Courbe 1 : E_m ; courbe 2 : E_p ; courbe 3 : E_c.

COMPRENDRE

Vérification possible à $t = 0$: $E_c = \frac{1}{2} \times 0{,}400 \times 50{,}0^2 = 500$ J, valeur de départ de la courbe 3, et aussi valeur constante de la courbe 1.

1.1.2 À l'aide de la figure 2, déterminer l'instant t_A où la fusée atteint son altitude maximale y_A. Justifier.

À l'apogée, l'altitude est maximale, donc E_p est maximale. La vitesse s'y annule, donc $E_c = 0$.

Sur la figure 2, la courbe 3 atteint zéro et la courbe 2 atteint son maximum (500 J) à la même date.

$t_A = 5{,}0$ s

PIÈGE

Ne pas lire la date où les courbes 2 et 3 se croisent (vers 1,5 s) : à cet instant $E_c = E_p$, la fusée monte encore.

1.1.3 Donner les expressions de l'énergie mécanique aux instants t_0 et t_A.

À tout instant : $E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2}Mv^2 + Mgy$.

À t_0 : $y = 0$ et $v = v_0$, donc $E_m(t_0) = \frac{1}{2}Mv_0^2$.

À t_A : $y = y_A$ et $v = 0$, donc $E_m(t_A) = Mgy_A$.

$E_m(t_0) = \frac{1}{2}Mv_0^2$ et $E_m(t_A) = Mgy_A$

1.1.4 En déduire que $y_A = \frac{v_0^2}{2g}$, puis calculer l'altitude de l'apogée.

Données utiles $v_0 = 50{,}0\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

L'énergie mécanique se conserve : $E_m(t_0) = E_m(t_A)$, soit $\frac{1}{2}Mv_0^2 = Mgy_A$.

En simplifiant par M : $y_A = \frac{v_0^2}{2g}$.

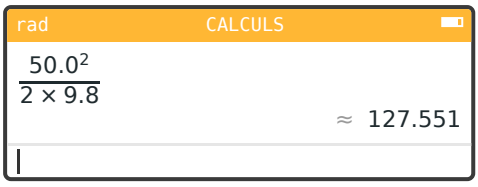
$$y_A = \frac{50{,}0^2}{2 \times 9{,}8} = 1{,}3 \times 10^2\ \text{m}$$

$y_A = \frac{v_0^2}{2g} = 1{,}3 \times 10^2$ m

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise, ici $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$. La masse disparaît : l'altitude atteinte ne dépend pas de la masse de la fusée.

À LA CALCULATRICE



1.1.5 En réalité l'apogée vaut 122 m. Interpréter l'écart avec la valeur de la question 1.1.4.

Données utiles $y_A = 1{,}3 \times 10^2$ m (1.1.4)

La valeur réelle (122 m) est inférieure à la valeur calculée (environ 128 m).

Le calcul néglige les actions de l'air. En réalité, les frottements dissipent une partie de l'énergie mécanique : toute l'énergie cinétique initiale n'est pas convertie en énergie potentielle de pesanteur.

Les frottements de l'air, négligés dans le modèle, font diminuer l'énergie mécanique : l'apogée réelle est plus basse.

1.2.1 En appliquant la seconde loi de Newton, établir les expressions des composantes $v_x(t)$ et $v_y(t)$ du vecteur vitesse d'une étoile de masse m.

Système {étoile}, référentiel terrestre supposé galiléen. Seule force : le poids $\vec{P} = m\vec{g}$ (air négligé).

Seconde loi de Newton : $m\vec{g} = m\vec{a}$, donc $\vec{a} = \vec{g}$, soit $a_x = 0$ et $a_y = -g$.

Comme $\vec{a} = \dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$, on cherche les primitives : $v_x = C_1$ et $v_y = -g\,t + C_2$.

À $t = 0$: $v_x(0) = v_A \cos\alpha$ et $v_y(0) = v_A \sin\alpha$, d'où $C_1 = v_A \cos\alpha$ et $C_2 = v_A \sin\alpha$.

$v_x(t) = v_A \cos\alpha$ et $v_y(t) = -g\,t + v_A \sin\alpha$

PIÈGE
L'axe $(O, \vec{j})$ est orienté vers le haut : $a_y = -g$, et non $+g$. Ne pas intervertir $\cos\alpha$ et $\sin\alpha$: l'angle est mesuré par rapport à l'horizontale.

MÉTHODE
Toujours le même enchaînement : système, référentiel, bilan des forces, seconde loi, projection sur les axes, primitives, puis constantes fixées par les conditions initiales.

1.2.2 Identifier, en justifiant, les courbes (4) et (5) de la figure 4.

$v_x = v_A \cos\alpha$ ne dépend pas du temps : c'est la courbe horizontale, la courbe **5**.

$v_y = -g\,t + v_A \sin\alpha$ est une fonction affine du temps, de coefficient directeur $-g$ négatif : c'est la droite décroissante, la courbe **4**.

Courbe 4 : $v_y(t)$; courbe 5 : $v_x(t)$.

COMPRENDRE
La courbe 4 perd environ $10\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ en 1 s : on retrouve bien une pente proche de $-g$.

1.2.3 Montrer que l'équation de la trajectoire est $y(x) = -\dfrac{g}{2v_A^2\cos^2\alpha}\,x^2 + (\tan\alpha)\,x + y_A$. De quel type de trajectoire s'agit-il ?

Données utiles $v_x(t)$ et $v_y(t)$ (1.2.1)

Comme $\vec{v} = \dfrac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}$, on cherche les primitives de v_x et v_y :

$x(t) = v_A\cos\alpha\;t + C_3$ et $y(t) = -\dfrac{1}{2}g\,t^2 + v_A\sin\alpha\;t + C_4$.

À $t = 0$, l'étoile est en A : $x(0) = 0$ et $y(0) = y_A$, donc $C_3 = 0$ et $C_4 = y_A$.

La première équation donne $t = \dfrac{x}{v_A\cos\alpha}$. On remplace dans $y(t)$:

$$y = -\frac{1}{2}g\left(\frac{x}{v_A\cos\alpha}\right)^2 + v_A\sin\alpha\,\frac{x}{v_A\cos\alpha} + y_A$$

Avec $\dfrac{\sin\alpha}{\cos\alpha} = \tan\alpha$:

$y(x) = -\dfrac{g}{2v_A^2\cos^2\alpha}\,x^2 + (\tan\alpha)\,x + y_A$: la trajectoire est une **parabole** (concavité vers le bas).

PIÈGE
Oublier la constante y_A : l'étoile part du point A, à 122 m au-dessus de O, et non de l'origine du repère.

2.1 Le spectre d'émission de la molécule CuCl appartient-il au domaine visible, ultraviolet ou infrarouge ?

Données utiles bandes centrées sur 395 ; 433 ; 435 ; 484 ; 488 ; 525 nm

Le domaine visible s'étend, dans le vide, d'environ 400 nm (violet) à 800 nm (rouge). Les longueurs d'onde du spectre vont de 395 nm à 525 nm : elles sont dans cet intervalle, la première se situant à sa limite.

Le spectre d'émission appartient au domaine **visible** (du violet au vert).

COMPRENDRE
Ces radiations violettes, bleues et vertes expliquent la couleur bleue de la flamme. L'ultraviolet correspond à $\lambda < 400$ nm, l'infrarouge à $\lambda > 800$ nm.

2.2 À quelle fréquence ν correspond la longueur d'onde 435 nm dans le vide ? Calculer l'énergie du photon correspondant en eV.

Données utiles $h = 6{,}6\times10^{-34}$ J·s ; $c = 3{,}0\times10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}6\times10^{-19}$ J

Dans le vide : $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$ avec $\lambda = 435\times10^{-9}$ m.

$$\nu = \frac{3{,}0\times10^{8}}{435\times10^{-9}} = 6{,}9\times10^{14}\ \mathrm{Hz}$$

Énergie du photon : $E = h\,\nu = \dfrac{h\,c}{\lambda}$

$$E = \frac{6{,}6\times10^{-34}\times3{,}0\times10^{8}}{435\times10^{-9}} = 4{,}6\times10^{-19}\ \mathrm{J}$$

En électronvolts : $E = \dfrac{4{,}55\times10^{-19}}{1{,}6\times10^{-19}} = 2{,}8$ eV.

$\nu = 6{,}9\times10^{14}$ Hz et $E = 2{,}8$ eV

PIÈGE
Laisser λ en nanomètres donne une fréquence fausse d'un facteur 10^9. Pour passer des joules aux électronvolts, on divise par $1{,}6\times10^{-19}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{3.0 \times 10^{8}}{435 \times 10^{-9}} \approx 6.896552 \times 10^{14}$$

$$\frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8}}{435 \times 10^{-9}} \approx 4.551724 \times 10^{-19}$$

$$\frac{\frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8}}{435 \times 10^{-9}}}{1.6 \times 10^{-19}} \approx 2.844828$$

3.1 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction associées à chaque couple mis en jeu lors de l'attaque du cuivre par l'acide nitrique.

Données utiles couples $Cu^{2+}(aq)$ / $Cu(s)$ et $NO_3^-(aq)$ / $NO(g)$

Le cuivre métallique est oxydé en ions cuivre (II) :

$$Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Les ions nitrate sont réduits en monoxyde d'azote, en milieu acide :

$$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- = NO(g) + 2\,H_2O(l)$$

$Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$ et
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- = NO(g) + 2\,H_2O(l)$

COMPRENDRE
Le gaz formé, NO, est incolore. C'est son oxydation par le dioxygène de l'air en NO_2 qui donne la couleur rousse observée.

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : l'élément autre que O et H, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec les électrons. Contrôle : charge $-1+4-3=0$ de chaque côté.

3.2.1 Calculer la masse de sulfate de cuivre pentahydraté à peser pour préparer la solution mère S_0 par dissolution.

Données utiles $V_0 = 100$ mL ; $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $M(CuSO_4, 5\,H_2O) = 249{,}6$ g · mol^{-1}

Quantité de soluté à dissoudre : $n_0 = c_0\,V_0$. Masse correspondante : $m_0 = n_0\,M = c_0\,V_0\,M$.

$$m_0 = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 0{,}100 \times 249{,}6 = 2{,}5\ \text{g}$$

$m_0 = 2{,}5$ g

PIÈGE
Convertir V_0 en litres (0,100 L). Utiliser la masse molaire du solide hydraté, celui que l'on pèse réellement, et non celle de $CuSO_4$ seul.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$1.0 \times 10^{-1} \times 0.100 \times 249.6 \approx 2.496$$

3.2.2 Calculer le volume $V_{mère}$ de solution mère S_0 à prélever pour préparer la solution fille S_3. Justifier.

Données utiles $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $c_3 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V = 25{,}0$ mL

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : celle prélevée dans S_0 se retrouve dans S_3.

$c_0\,V_{mère} = c_3\,V$, donc $V_{mère} = \dfrac{c_3\,V}{c_0}$

$$V_{mère} = \frac{4{,}0 \times 10^{-2} \times 25{,}0}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 10\ \text{mL}$$

$V_{mère} = 10$ mL

COMPRENDRE
La solution est diluée 2,5 fois. En pratique : pipette jaugée de 10,0 mL, fiole jaugée de 25,0 mL, eau distillée jusqu'au trait de jauge.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{4.0 \times 10^{-2} \times 25.0}{1.0 \times 10^{-1}} \approx 10$$

3.2.3 À l'aide du spectre d'absorption de la figure 5, justifier le choix de la longueur d'onde retenue pour l'étude.

Sur la figure 5, l'absorbance de la solution de sulfate de cuivre passe par un maximum ($A \approx 1{,}27$) pour une longueur d'onde voisine de 810 nm.

En se plaçant à ce maximum, les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles : la précision relative des mesures est la meilleure, et une petite erreur de réglage de λ modifie peu A.

$\lambda = 810$ nm correspond au maximum d'absorption de la solution : les mesures y sont les plus précises.

COMPRENDRE
La solution absorbe surtout le rouge et le proche infrarouge : la lumière transmise est donc bleue, couleur des solutions d'ions Cu^{2+}.

3.2.4 L'absorbance de la solution S vaut $A_S = 0{,}70$. En déduire sa concentration molaire c_S, en justifiant graphiquement sur la figure 6.

Données utiles $A_S = 0{,}70$; points de la figure 6 (tableau de l'échelle de teintes)

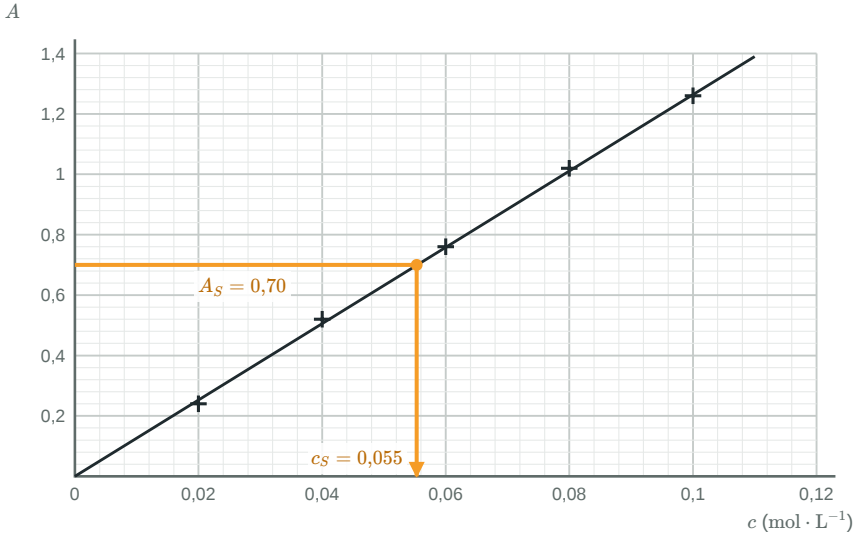
Les points expérimentaux sont alignés avec l'origine : on trace la droite passant par l'origine et au plus près des points. D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k\,c$: absorbance et concentration sont proportionnelles.

On repère $A_S = 0{,}70$ sur l'axe des ordonnées, on rejoint la droite puis on lit l'abscisse du point obtenu.

$c_S = 5{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Relier les points un à un par des segments. Il faut une seule droite moyenne, tracée à la règle et passant par l'origine, avec les traits de lecture apparents sur l'annexe.

COMPRENDRE
Une lecture graphique comprise entre $5{,}4 \times 10^{-2}$ et $5{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est acceptable. Contrôle : la droite a pour pente $k \approx 12{,}7\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $0{,}70 \div 12{,}7 \approx 0{,}055$.



3.2.4 · Figure 6 de l'annexe complétée : droite d'étalonnage et lecture de c_S

3.3.1 Calculer la masse $m(\text{Cu})$ de cuivre contenue dans l'échantillon étudié.

Données utiles $c_S = 5{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.2.4) ; volume de la fiole $V_S = 1{,}0\ \text{L}$; $M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La transformation est totale et l'acide est en excès : tout le cuivre de l'échantillon se retrouve sous forme d'ions Cu^{2+} dans la solution S, donc $n(\text{Cu}) = n(\text{Cu}^{2+}) = c_S\, V_S$.

$$m(\text{Cu}) = c_S\, V_S\, M(\text{Cu})$$

$$m(\text{Cu}) = 5{,}5 \times 10^{-2} \times 1{,}0 \times 63{,}5 = 3{,}5\ \text{g}$$

$$\boxed{m(\text{Cu}) = 3{,}5\ \text{g}}$$

PIÈGE
Le volume à utiliser est celui de la fiole jaugée (1,0 L) qui contient tout le cuivre de l'échantillon, pas les 25,0 mL des solutions filles.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$5.5 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 63.5$

$\approx$ 3.4925

3.3.2 En déduire le pourcentage massique du cuivre dans l'échantillon, puis le comparer à la valeur de l'énoncé en calculant l'écart relatif.

Données utiles $m = 4{,}1\ \text{g}$; $m(\text{Cu}) = 3{,}5\ \text{g}$ (3.3.1) ; valeur attendue : 89 %

Pourcentage massique : $p = \dfrac{m(\text{Cu})}{m} \times 100$

$$p = \frac{3{,}49}{4{,}1} \times 100 = 85\ \%$$

Écart relatif avec la valeur de référence $p_{\text{réf}} = 89\ \%$:

$$\frac{|p - p_{\text{réf}}|}{p_{\text{réf}}} \times 100 = \frac{89 - 85}{89} \times 100 \approx 4\ \%$$

L'écart est faible : la mesure est compatible avec la composition annoncée de l'alliage.

$$\boxed{p = 85\ \%\ \text{de cuivre ; écart relatif d'environ 4 \% avec les 89 \% annoncés.}}$$

COMPRENDRE
L'écart vient surtout de la lecture graphique de c_S (une variation de $0{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ déplace le résultat de 1,5 point) et de la masse connue avec deux chiffres seulement.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{3.4925}{4.1} \times 100$

$\approx$ 85.18293

$\dfrac{89 - 85.18292683}{89} \times 100$

$\approx$ 4.288846

La chimie au service de la dermatologie

Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Quel est le nom, en nomenclature officielle, de l'acide monochloroacétique ?

Données utiles formule semi-développée $\mathrm{ClCH_2-CO_2H}$

La chaîne carbonée compte deux atomes de carbone (éthane), elle porte le groupe carboxyle (acide …oïque) et un atome de chlore (chloro).

L'acide monochloroacétique est l'**acide chloroéthanoïque** (ou acide 2-chloroéthanoïque).

COMPRENDRE
L'acide acétique est le nom courant de l'acide éthanoïque. Le carbone du groupe carboxyle porte le numéro 1 : le chlore est donc sur le carbone 2, seule position possible.

1.2 Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de **céder un ion hydrogène** $\mathrm{H^+}$ (un proton).

PIÈGE
Écrire « libère des ions $\mathrm{H_3O^+}$ » : c'est une conséquence dans l'eau, pas la définition. La définition porte sur le transfert de $\mathrm{H^+}$ vers une base.

1.3 Compléter, sur l'annexe, le tableau d'évolution de la réaction (1) entre l'acide AH et l'eau.

Données utiles $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $V = 100{,}0$ mL d'eau

État initial : $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; eau en excès ; $n(\mathrm{A^-}) = 0$; $n(\mathrm{H_3O^+}) = 0$.

État d'équilibre : $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$; eau en excès ; $n(\mathrm{A^-}) = x_{\text{éq}}$; $n(\mathrm{H_3O^+}) = x_{\text{éq}}$.

À l'équilibre : $n(\mathrm{A^-}) = n(\mathrm{H_3O^+}) = x_{\text{éq}}$ et $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$ (en mol).

MÉTHODE
Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x, chaque produit gagne x. Les quantités initiales d'ions sont nulles car on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

Équation chimique		AH (aq)	+ H_2O (ℓ)	=	A^- (aq)	+ H_3O^+
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	x = 0	$5{,}0 \times 10^{-3}$	excès		0	0
État d'équilibre	$x_{éq}$	$5{,}0 \times 10^{-3} - x_{éq}$	excès		$x_{éq}$	$x_{éq}$

1.3 · Annexe complétée : tableau d'évolution (en orange, ce que l'élève écrit)

1.4 Exprimer l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$ en fonction de σ, $\lambda(\mathrm{H_3O^+})$, $\lambda(\mathrm{A^-})$ et V, en négligeant les ions hydroxyde.

Données utiles $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$; tableau d'évolution (1.3)

Les seuls ions à prendre en compte sont $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{A^-}$:

$$\sigma = \lambda(\mathrm{H_3O^+})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} + \lambda(\mathrm{A^-})\,[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}$$

D'après le tableau : $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = [\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = \dfrac{x_{\text{éq}}}{V}$, donc $\sigma = \left(\lambda(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda(\mathrm{A^-})\right)\dfrac{x_{\text{éq}}}{V}$.

$$x_{\text{éq}} = \frac{\sigma\, V}{\lambda(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda(\mathrm{A^-})}$$

PIÈGE
La molécule AH n'est pas chargée : elle ne conduit pas le courant et n'apparaît pas dans la somme, même si elle est l'espèce majoritaire.

1.5 Déterminer la valeur numérique de $x_{éq}$.

Données utiles $\sigma = 0{,}300\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(A^-) = 4{,}0\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 100{,}0\ \text{mL}$

Le volume doit être en mètres cubes : $V = 100{,}0\ \text{mL} = 100{,}0\times10^{-6}\ \text{m}^3$.

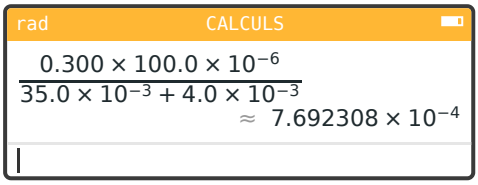
$$x_{éq} = \frac{0{,}300\times100{,}0\times10^{-6}}{35{,}0\times10^{-3}+4{,}0\times10^{-3}}$$

$x_{éq} = 7{,}69\times10^{-4}\ \text{mol}$

PIÈGE
Laisser V en litres : avec λ en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, les concentrations sont en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. L'erreur donne un résultat mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs : la somme $39{,}0\times10^{-3}$ est connue au dixième, comme σ elle a trois chiffres.

À LA CALCULATRICE



1.6 Calculer le taux d'avancement final τ de la réaction (1). La transformation est-elle totale ?

Données utiles $x_{éq} = 7{,}69\times10^{-4}$ mol (1.5) ; $n(AH) = 5{,}0\times10^{-3}$ mol

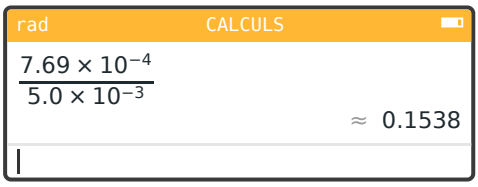
L'eau est en excès : AH est le réactif limitant. Si la transformation était totale, $n(AH) - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 5{,}0\times10^{-3}$ mol.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{7{,}69\times10^{-4}}{5{,}0\times10^{-3}} = 0{,}15$$

$\tau = 0{,}15$, soit 15 % : $\tau < 1$, la transformation n'est **pas totale** (elle est limitée).

COMPRENDRE
Seulement 15 % des molécules d'acide ont réagi avec l'eau : l'acide chloroéthanoïque est un acide faible. L'état final est un équilibre où AH, A^- et H_3O^+ coexistent.

À LA CALCULATRICE



2.1 Choisir, en justifiant de manière quantitative, le lot de verrerie (A, B, C ou D) qui permet de réaliser au mieux la dilution au centième.

Données utiles $c_1 = \frac{c_0}{100}$; lot A : pipette 10,0 mL et fiole 100,0 mL ; lot B : pipette 10,0 mL et fiole 1,000 L ; lot C : pipette 5,0 mL et fiole 50,0 mL ; lot D : éprouvette 50 mL et fiole 1,000 L

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $c_0\,V_0 = c_1\,V_1$, avec V_0 le volume prélevé et V_1 le volume de la fiole. Donc

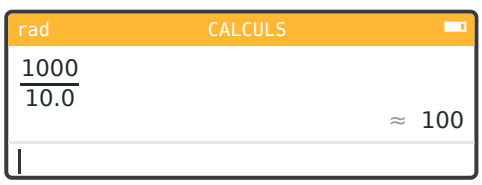
$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{c_0}{c_1} = 100$$

Rapport $\frac{V_1}{V_0}$ de chaque lot : A : $\frac{100{,}0}{10{,}0} = 10$; B : $\frac{1000}{10{,}0} = 100$; C : $\frac{50{,}0}{5{,}0} = 10$; D : $\frac{1000}{50} = 20$, avec une éprouvette peu précise.

Il faut le **lot B** : 10,0 mL prélevés à la pipette jaugée, complétés à 1,000 L dans la fiole jaugée.

MÉTHODE
Dilution précise : pipette jaugée pour prélever, fiole jaugée pour compléter. Le facteur de dilution est le rapport volume de la fiole sur volume de la pipette.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide AH par la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide AH cède un ion H^+ à la base HO^- ; les ions Na^+ sont spectateurs.

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Avec la formule de l'acide : $ClCH_2-CO_2H + HO^- \longrightarrow ClCH_2-CO_2^- + H_2O$. Une réaction de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

2.2.2 Définir l'équivalence du titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction de titrage : $n(HO^-)_{\text{versé}} = n(AH)_{\text{initial}}$.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, HO^- est le réactif limitant ; après, c'est AH. À l'équivalence, les deux sont entièrement consommés : l'indicateur coloré change alors de teinte.

2.2.3 En déduire la concentration c_1 de la solution diluée, puis la concentration c_0 en acide monochloroacétique dans le médicament.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $c_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 10{,}6$ mL ; dilution au centième

À l'équivalence : $c_1\,V_1 = c_B\,V_{BE}$, donc

$$c_1 = \frac{c_B\,V_{BE}}{V_1} = \frac{0{,}10 \times 10{,}6}{20{,}0} = 5{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

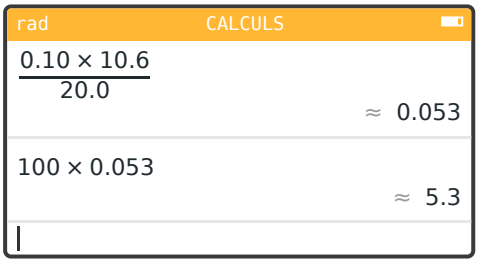
La solution S_1 est 100 fois moins concentrée que le médicament : $c_0 = 100\,c_1$.

$c_1 = 5{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_0 = 5{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Oublier de revenir à la solution de départ : le titrage donne c_1, pas c_0. Les deux volumes peuvent rester en millilitres puisqu'ils figurent dans un rapport.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_B, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



3.1 Compléter l'équation (2) de la réaction entre l'acide monochloroacétique et l'éthanol avec les formules semi-développées de B et C. Comment appelle-t-on cette transformation ?

Le groupe carboxyle de l'acide réagit avec le groupe hydroxyle de l'alcool : il se forme un ester et de l'eau.

$$ClCH_2-CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons ClCH_2-CO-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

B est l'ester $ClCH_2-CO-O-CH_2-CH_3$, C est l'eau H_2O : cette transformation est une **estérification**.

COMPRENDRE
Dans le groupe ester $-CO-O^-$, le carbone est lié par une double liaison à un oxygène et par une liaison simple à l'autre. L'ester formé est le chloroéthanoate d'éthyle.

3.2 Quelles sont les caractéristiques de cette transformation chimique ?

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale) ; elle est aussi athermique.

COMPRENDRE
Elle est limitée parce que la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, a lieu en même temps : on aboutit à un équilibre. Dans le médicament, l'eau présente défavorise la formation de l'ester.