Corrigé complet — Bac S 2006 Asie (ancien programme)

Physique-chimie, Bac S (épreuve écrite) **16 points** **3 h 30**

Ex 1	**Evolution d'un système chimique** Réaction d'un acide avec l'eau · Tableau d'avancement · Taux d'avancement final · Constante d'équilibre et constante d'acidité · Quotient de réaction · Sens d'évolution spontanée	4 pts	52 min	7 questions	p. 2
Ex 2	**Systèmes libres et forcés dans une automobile** Analyse dimensionnelle · Oscillations libres amorties · Oscillations forcées et résonance · Pile et demi-équations aux électrodes · Quantité d'électricité et masse consommée · Transformation forcée (électrolyse)	6,5 pts	1 h 18	14 questions	p. 5
Ex 3	**A propos des noyaux d'argent** Lois de conservation (lois de Soddy) · Radioactivités β^- et β^+ · Loi de décroissance radioactive · Activité d'un échantillon · Demi-vie et constante radioactive · Exploitation d'une droite	5,5 pts	1 h 05	13 questions	p. 9
Ex 4	**Spécialité : Synthèse d'un médicament, la benzocaïne** Estérification · Catalyse et facteurs cinétiques · Chauffage à reflux · Déplacement d'équilibre et rendement · Extraction liquide-liquide · Chromatographie sur couche mince	4 pts	52 min	12 questions	p. 13

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.

Evolution d'un système chimique

Bac S 2006 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

L'acide méthanoïque cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$HCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) = HCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Deux couples interviennent : $HCOOH/HCOO^-$ et H_3O^+/H_2O. Le signe « = » de l'ancien programme correspond à la double flèche $\rightleftharpoons$ utilisée aujourd'hui pour une transformation non totale.

1.1.2 Calculer l'avancement final et l'avancement maximal de cette réaction ; en déduire son taux d'avancement final.

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V = 10$ mL ; $pH_1 = 2{,}9$

Tableau d'avancement (quantités en mol) :

État	$HCOOH$	H_2O	$HCOO^-$	H_3O^+
initial ($x = 0$)	cV	solvant	0	0
final (x_f)	$cV - x_f$	solvant	x_f	x_f
si totale (x_{max})	$cV - x_{max} = 0$	solvant	x_{max}	x_{max}

Avancement final : $x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f \times V = 10^{-pH_1} \times V$

$x_f = 10^{-2{,}9} \times 10 \times 10^{-3} = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol

Avancement maximal : l'eau est en excès, l'acide est le réactif limitant, donc $cV - x_{max} = 0$.

$x_{max} = cV = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol

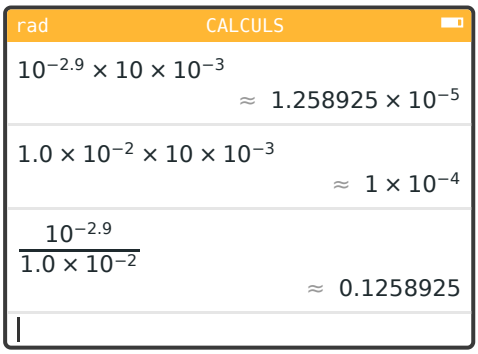
Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{10^{-pH_1}}{c} = \dfrac{10^{-2{,}9}}{1{,}0 \times 10^{-2}}$

$x_f = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol ; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol ; $\tau = 0{,}13$, soit 13 %

PIÈGE
Laisser V en mL : il faut $V = 10 \times 10^{-3}$ L. Ne pas confondre non plus x_f, déduit du pH mesuré, et x_{max}, déduit de la concentration apportée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c et V. Le volume se simplifie dans τ : le taux d'avancement ne dépend que du pH et de c.

À LA CALCULATRICE



1.1.3 Conclure sur le caractère total ou non de la transformation mettant en jeu la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

Données utiles $\tau = 0{,}13$ (1.1.2)

$\tau = 0{,}13 < 1$: dans l'état final, $x_f < x_{max}$ et il reste de l'acide méthanoïque, pourtant réactif limitant.

La transformation n'est **pas totale** : elle est limitée et conduit à un état d'équilibre.

COMPRENDRE
Environ 13 molécules d'acide sur 100 ont réagi avec l'eau. L'acide méthanoïque est un acide faible : dans la solution coexistent $HCOOH$ et $HCOO^-$.

1.2 En comparant les pH des deux solutions, dire pour quel acide la réaction avec l'eau est la plus avancée.

Données utiles $\mathrm{pH}_1 = 2{,}9$ (acide méthanoïque) ; $\mathrm{pH}_2 = 3{,}1$ (acide benzoïque) ; même concentration c

Pour chaque acide, le même raisonnement qu'en 1.1.2 donne $\tau = \dfrac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$.

Les deux solutions ont la même concentration c : τ est d'autant plus grand que le pH est petit.

Or $\mathrm{pH}_1 < \mathrm{pH}_2$, donc $\tau_1 > \tau_2$.

La réaction avec l'eau est la plus avancée pour l'**acide méthanoïque**.

PIÈGE
La comparaison directe des pH ne vaut que parce que les concentrations apportées sont identiques. Il faut le dire dans la réponse.

COMPRENDRE
Pour l'acide benzoïque, $\tau_2 = 10^{-3{,}1} \div c \approx 0{,}08$. C'est cohérent avec les $\mathrm{p}K_A$: à concentration égale, l'acide de plus petit $\mathrm{p}K_A$ réagit davantage avec l'eau.

2.1 Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion benzoate, puis calculer sa valeur.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}8$; $\mathrm{p}K_{A2} = 4{,}2$

$$K = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]_{éq}\,[\mathrm{C_6H_5COOH}]_{éq}}{[\mathrm{HCOOH}]_{éq}\,[\mathrm{C_6H_5COO^-}]_{éq}}$$

Constantes d'acidité des deux couples :

$$K_{A1} = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{HCOOH}]_{éq}} \qquad K_{A2} = \frac{[\mathrm{C_6H_5COO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{C_6H_5COOH}]_{éq}}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur de K par $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$, on reconnaît K_{A1} et $\dfrac{1}{K_{A2}}$:

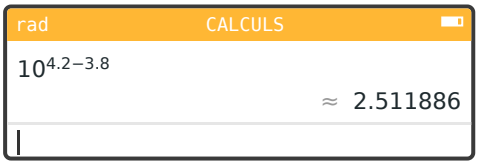
$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-\mathrm{p}K_{A1}}}{10^{-\mathrm{p}K_{A2}}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}} = 10^{\,4{,}2-3{,}8}$$

$$K = 10^{0{,}4} = 2{,}5$$

PIÈGE
Inverser le rapport et trouver $10^{-0{,}4} = 0{,}40$. Contrôle : l'acide le plus fort ($\mathrm{p}K_A$ le plus petit) est ici réactif, donc $K > 1$.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide d'un couple 1 et la base d'un couple 2 : $K = K_{A1} \div K_{A2}$, avec au numérateur la constante du couple dont l'acide est réactif.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Calculer le quotient de réaction dans l'état initial du mélange. Dans quel sens le système chimique va-t-il évoluer ?

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c' = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; quatre volumes $V = 10{,}0\ \text{mL}$; $K = 2{,}5$ (2.1)

Le mélange a pour volume $4V$. Chaque espèce est diluée quatre fois :

$[\text{HCOOH}]_i = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_i = \dfrac{cV}{4V} = \dfrac{c}{4}$ $\qquad [\text{HCOO}^-]_i = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i = \dfrac{c'}{4}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i\,[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i}{[\text{HCOOH}]_i\,[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_i} = \frac{\frac{c'}{4} \times \frac{c'}{4}}{\frac{c}{4} \times \frac{c}{4}} = \frac{c'^2}{c^2}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(5{,}0 \times 10^{-3})^2}{(1{,}0 \times 10^{-2})^2} = 0{,}25$$

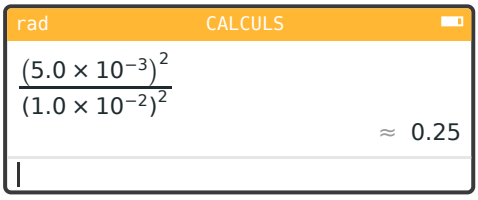
$Q_{r,i} < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, Q_r doit augmenter jusqu'à K.

$Q_{r,i} = 0{,}25 < K = 2{,}5$: le système évolue dans le **sens direct** (formation de HCOO^- et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

PIÈGE
Utiliser c et c' sans tenir compte de la dilution n'est juste ici que parce que le facteur 4 se simplifie. Écrire les concentrations dans le mélange évite de perdre des points de justification.

COMPRENDRE
La donnée sur les ions benzoate et méthanoate permet de négliger leur réaction avec l'eau : leurs concentrations initiales sont bien $c \div 4$ et $c' \div 4$.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Avec les mêmes valeurs de V et de c, quelle valeur faudrait-il donner à c' pour que le système soit en équilibre ?

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K = 10^{0{,}4}$ (2.1) ; $Q_{r,i} = \dfrac{c'^2}{c^2}$ (2.2.1)

Le système est à l'équilibre dès le mélange si $Q_{r,i} = K$:

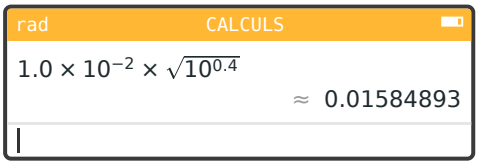
$\dfrac{c'^2}{c^2} = K$, soit $c' = c\sqrt{K}$ (concentration positive).

$c' = 1{,}0 \times 10^{-2} \times \sqrt{10^{0{,}4}}$

$c' = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Avec $c' = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aucune évolution macroscopique n'a lieu. Au-delà de cette valeur, $Q_{r,i} > K$ et le système évoluerait dans le sens inverse.

À LA CALCULATRICE



Systèmes libres et forcés dans une automobile

Bac S 2006 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Quelle est l'expression correcte de la période propre T_0 de l'oscillateur parmi a) $2\pi\sqrt{k/m}$, b) $2\pi\sqrt{m/k}$, c) $2\pi\sqrt{k\,m}$? Justifier par une analyse dimensionnelle.

La force exercée par un ressort a pour valeur $F = k\,|\Delta\ell|$, et une force est homogène à une masse multipliée par une accélération : $[F] = \mathrm{M}\cdot\mathrm{L}\cdot\mathrm{T}^{-2}$.

$$[k] = \frac{[F]}{\mathrm{L}} = \mathrm{M}\cdot\mathrm{T}^{-2} \qquad [m] = \mathrm{M} \qquad 2\pi \text{ sans dimension}$$

- a) $\left[\sqrt{k/m}\right] = \sqrt{\mathrm{T}^{-2}} = \mathrm{T}^{-1}$: inverse d'une durée, à rejeter.
- b) $\left[\sqrt{m/k}\right] = \sqrt{\mathrm{M}/(\mathrm{M}\cdot\mathrm{T}^{-2})} = \sqrt{\mathrm{T}^2} = \mathrm{T}$: une durée.
- c) $\left[\sqrt{k\,m}\right] = \sqrt{\mathrm{M}^2\cdot\mathrm{T}^{-2}} = \mathrm{M}\cdot\mathrm{T}^{-1}$: à rejeter.

Seule l'expression b) est homogène à une durée : $T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$

COMPRENDRE
L'oscillateur masse-ressort (période propre, régimes amortis, résonance mécanique) faisait partie du programme de Terminale S ; il ne figure plus au programme actuel de spécialité. L'analyse dimensionnelle, elle, reste utile partout.

MÉTHODE
Pour la dimension d'une constante, partir d'une relation connue qui la contient (ici $F = k\,\Delta\ell$), puis remplacer chaque grandeur par sa dimension en M, L, T.

1.2.1 Les oscillations des deux automobiles après le passage sur la bosse sont-elles libres ou forcées ?

Une fois la bosse franchie, la caisse est écartée de sa position d'équilibre puis abandonnée à elle-même : aucun dispositif extérieur n'entretient le mouvement ni ne lui impose sa fréquence.

Les oscillations sont **libres** (et amorties).

1.2.2 Donner les noms des régimes associés aux courbes 1 et 2.

Courbe 1 : y revient vers 0 sans jamais changer de signe, il n'y a aucune oscillation.

Courbe 2 : y oscille de part et d'autre de 0 avec une amplitude qui décroît.

Courbe 1 : régime **apériodique** ; courbe 2 : régime **pseudo-périodique**.

PIÈGE
Écrire « régime périodique » pour la courbe 2 : l'amplitude diminue, le mouvement ne se reproduit pas identique à lui-même. D'où le préfixe « pseudo ».

1.2.3 L'une des courbes présente une pseudo-période. Déterminer graphiquement sa valeur.

Seule la courbe 2 oscille. Elle part d'un maximum à $t = 0$; son troisième maximum suivant est atteint à $t \approx 0{,}96$ s. Cet intervalle contient trois pseudo-périodes :

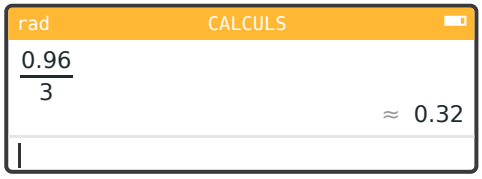
$$T = \frac{0{,}96}{3} = 0{,}32\ \mathrm{s}$$

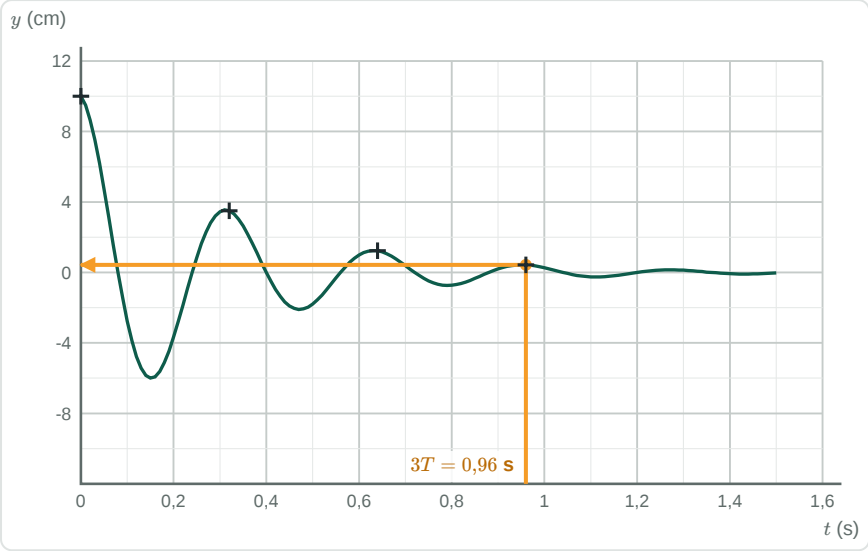
$T \approx 0{,}32$ s

COMPRENDRE
Une lecture graphique tolère un écart : toute valeur entre $0{,}31$ s et $0{,}33$ s, justifiée par une mesure sur plusieurs périodes, est acceptable.

MÉTHODE
Mesurer plusieurs pseudo-périodes puis diviser : l'incertitude de lecture sur le graphique est répartie sur le nombre de périodes comptées.

À LA CALCULATRICE





1.2.3 · Courbe 2 (automobile A2) : trois pseudo-périodes entre $t = 0$ et le troisième maximum

1.2.4 En admettant que la pseudo-période est très voisine de la période propre, calculer la masse m commune de chaque automobile.

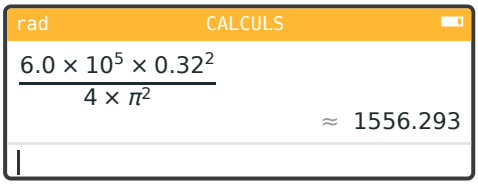
Données utiles $k = 6{,}0 \times 10^5\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; $T \approx T_0 = 0{,}32$ s (1.2.3)

$T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$ donc $T_0^2 = 4\pi^2 \dfrac{m}{k}$, soit

$$m = \frac{k T_0^2}{4\pi^2} = \frac{6{,}0 \times 10^5 \times 0{,}32^2}{4\pi^2}$$

$m = 1{,}6 \times 10^3$ kg

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Oublier d'élever T_0 au carré, ou π au carré, en isolant m. Vérifier l'unité : $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2 = \text{kg}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme k et T. Avec $T = 0{,}33$ s on trouve $1{,}7 \times 10^3$ kg : l'ordre de grandeur, une tonne et demie, est bien celui d'une automobile.

1.2.5 Quelle courbe correspond à la plus grande valeur du coefficient d'amortissement η ? Justifier. Quelle automobile possède la meilleure suspension ?

Plus η est grand, plus la force de frottement est importante et plus l'énergie mécanique est dissipée vite : les oscillations finissent par disparaître. La courbe 1, sans oscillation, correspond donc à l'amortissement le plus fort.

L'automobile A1 retrouve sa position d'équilibre en $0{,}4$ s environ sans osciller, alors que A2 oscille encore après 1 s.

Plus grande valeur de η : **courbe 1** ; meilleure suspension : **automobile A1**.

1.3.1 À quel type d'oscillations sont soumis les amortisseurs lors de ces tests ? Justifier en citant un verbe de la description du dispositif.

Le dispositif « **impose** » à la roue une excitation périodique de fréquence f réglable : la caisse oscille à la fréquence choisie par l'excitateur et non à sa fréquence propre.

Ce sont des oscillations **forcées**.

1.3.2 L'amplitude des oscillations passe par un maximum pour une fréquence voisine d'une fréquence caractéristique de l'amortisseur. Laquelle ? Comment s'appelle ce phénomène ?

L'amplitude est maximale lorsque la fréquence f de l'excitateur est voisine de la fréquence propre $f_0 = \dfrac{1}{T_0}$ de l'oscillateur (caisse et suspension).

Fréquence propre f_0 ; le phénomène est la **résonance**.

COMPRENDRE
Excitateur : le banc de test, qui fixe la fréquence. Résonateur : la caisse sur sa suspension, qui répond avec une amplitude dépendant de f.

1.3.3 Quel est l'amortisseur qui assure le plus de confort aux passagers ?

Le confort exige que la caisse bouge le moins possible, y compris à la résonance. Sur les enregistrements, l'amplitude maximale atteinte est nettement plus faible pour l'amortisseur 2 : sa résonance est plus atténuée (amortissement plus fort).

L'amortisseur **2** assure le plus de confort.

COMPRENDRE
Même conclusion qu'en 1.2.5 : un amortissement fort supprime les oscillations libres et écrase le pic de résonance en régime forcé.

2.1.1 En écrivant les équations aux électrodes, montrer que l'équation de la réaction de décharge s'écrit $\mathrm{PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + Pb\,(s) = 2\,Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)}$.

Réduction de l'oxydant $\mathrm{PbO_2}$ (couple $\mathrm{PbO_2/Pb^{2+}}$) :

$$\mathrm{PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)}$$

Oxydation du réducteur Pb (couple $\mathrm{Pb^{2+}/Pb}$) :

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

Chaque demi-équation met en jeu 2 électrons : on les additionne membre à membre.

$\mathrm{PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + Pb\,(s) = 2\,Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)}$: c'est l'équation attendue.

MÉTHODE
Équilibrer une demi-équation en milieu acide : l'élément principal, puis O avec $\mathrm{H_2O}$, puis H avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec des électrons.

2.1.2 Identifier l'électrode négative de ce générateur en justifiant la réponse.

À l'électrode de plomb se produit l'oxydation $\mathrm{Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$: cette électrode cède des électrons au circuit extérieur. Dans un générateur, les électrons sortent par la borne négative.

L'électrode négative est l'électrode de **plomb** $\mathrm{Pb\,(s)}$ (anode de la pile).

PIÈGE
Justifier par « le plomb est le réducteur » ne suffit pas : il faut relier l'oxydation à l'électrode au sens de circulation des électrons dans le circuit.

2.1.3 Le démarreur nécessite un courant d'intensité 200 A pendant 1,0 s. Quelle est la masse de plomb $\mathrm{Pb\,(s)}$ consommée ?

Données utiles $I = 200\ \mathrm{A}$; $\Delta t = 1{,}0\ \mathrm{s}$; $M(\mathrm{Pb}) = 207{,}2\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\mathcal{F} = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

Quantité d'électricité débitée : $Q = I\,\Delta t = n(\mathrm{e^-})\,\mathcal{F}$.

D'après $\mathrm{Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$, chaque mole de plomb consommée libère 2 moles d'électrons : $n(\mathrm{Pb}) = \dfrac{n(\mathrm{e^-})}{2} = \dfrac{I\,\Delta t}{2\,\mathcal{F}}$.

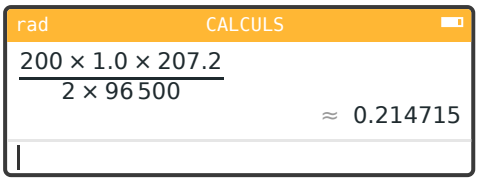
$$m(\mathrm{Pb}) = n(\mathrm{Pb})\,M(\mathrm{Pb}) = \frac{I\,\Delta t\,M(\mathrm{Pb})}{2\,\mathcal{F}} = \frac{200 \times 1{,}0 \times 207{,}2}{2 \times 96\,500}$$

$m(\mathrm{Pb}) = 0{,}21\ \mathrm{g}$

PIÈGE
Oublier le facteur 2 (deux électrons par atome de plomb) double la masse trouvée : $0{,}43$ g.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, imposés par $\Delta t = 1{,}0$ s. On peut aussi écrire $Q = n(\mathrm{e^-})\,N_A\,e$: avec $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C arrondi, on obtient $0{,}22$ g, écart dû au seul arrondi de e.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Écrire l'équation de la réaction chimique se produisant lors de la charge.

Le générateur de charge impose un courant de sens opposé à celui de la décharge : les électrons arrivent à l'électrode de plomb et quittent l'électrode recouverte de PbO_2. Chaque réaction d'électrode se fait donc en sens inverse, et la réaction globale est l'inverse de celle de la décharge.

$$2\,Pb^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) = PbO_2\,(s) + 4\,H^+\,(aq) + Pb\,(s)$$

COMPRENDRE
La charge régénère les réactifs de la décharge, PbO_2 et Pb : c'est ce qui distingue un accumulateur d'une pile ordinaire, qui ne se recharge pas.

2.2.2 La transformation qui a lieu lors de la charge est-elle spontanée ou forcée ?

Le système évolue dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée (celui de la décharge). Cela n'est possible que parce que le générateur de charge lui fournit de l'énergie électrique et impose le sens du courant.

La transformation est **forcée** : l'accumulateur fonctionne en électrolyseur.

A propos des noyaux d'argent

Bac S 2006 Asie (ancien programme) · Exercice 3 **5,5 points** **Durée conseillée 1 h 05**

1.1 Rappeler les deux lois de conservation qui permettent d'écrire l'équation d'une réaction nucléaire.

Au cours d'une réaction nucléaire, il y a :

- conservation du nombre de charge : la somme des Z est la même avant et après ;
- conservation du nombre de masse (nombre de nucléons) : la somme des A est la même avant et après.

Conservation du nombre de charge Z et conservation du nombre de nucléons A.

PIÈGE
Écrire « conservation de la masse » : la masse n'est pas conservée dans une réaction nucléaire, c'est le nombre de nucléons qui l'est. Les éléments chimiques ne sont pas conservés non plus.

1.2 Écrire l'équation de la réaction de capture d'un neutron par un noyau d'argent 107.

Données utiles argent : $Z = 47$

Le neutron ne porte pas de charge et compte pour un nucléon : il se note ${}^{1}_{0}\mathrm{n}$.

$${}^{107}_{47}\mathrm{Ag} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{108}_{47}\mathrm{Ag}$$

COMPRENDRE
Vérification : $107 + 1 = 108$ nucléons et $47 + 0 = 47$ charges. Le numéro atomique ne change pas : le noyau formé est un isotope de l'argent.

2.1 Rappeler la nature des particules émises au cours des radioactivités β^- et β^+. Écrire leur symbole.

Radioactivité β^- : émission d'un électron, de symbole ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$.

Radioactivité β^+ : émission d'un positon (antiparticule de l'électron, de charge $+e$), de symbole ${}^{0}_{1}\mathrm{e}$.

β^- : électron ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; β^+ : positon ${}^{0}_{1}\mathrm{e}$.

COMPRENDRE
L'électron et le positon ne sont pas des nucléons, d'où $A = 0$. L'indice du bas est le nombre de charge : -1 pour l'électron, $+1$ pour le positon.

2.2 Écrire les équations correspondant à chacune des transformations radioactives pour l'argent 108.

Données utiles Rh ($Z = 45$) ; Pd ($Z = 46$) ; Ag ($Z = 47$) ; Cd ($Z = 48$) ; In ($Z = 49$)

Désintégration β^- : ${}^{108}_{47}\mathrm{Ag} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$. Conservation des nucléons : $A = 108$. Conservation de la charge : $47 = Z - 1$, donc $Z = 48$: le noyau fils est un noyau de cadmium.

Désintégration β^+ : ${}^{108}_{47}\mathrm{Ag} \longrightarrow {}^{A'}_{Z'}\mathrm{Y} + {}^{0}_{1}\mathrm{e}$. De même $A' = 108$ et $47 = Z' + 1$, donc $Z' = 46$: le noyau fils est un noyau de palladium.

$$\beta^- : {}^{108}_{47}\mathrm{Ag} \longrightarrow {}^{108}_{48}\mathrm{Cd} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad \beta^+ : {}^{108}_{47}\mathrm{Ag} \longrightarrow {}^{108}_{46}\mathrm{Pd} + {}^{0}_{1}\mathrm{e}$$

PIÈGE
Se tromper de sens : en β^-, Z augmente d'une unité (un neutron devient un proton) ; en β^+, Z diminue d'une unité.

MÉTHODE
Poser le noyau fils inconnu ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$, appliquer les deux lois de conservation, puis chercher Z dans l'extrait de classification pour trouver le symbole.

3.1 Rappeler l'expression de N en fonction de N_0, de t et de la constante radioactive λ.

Loi de décroissance radioactive :

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

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

3.2 Donner la définition de la demi-vie radioactive $t_{1/2}$.

La demi-vie $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans l'échantillon se sont désintégrés : $N(t_{1/2}) = \dfrac{N_0}{2}$.

COMPRENDRE
Cette durée ne dépend pas de l'instant choisi comme origine : à chaque demi-vie écoulée, le nombre de noyaux restants est de nouveau divisé par deux.

3.3 Sachant que $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\lambda}$, quelle est l'unité de λ ?

On isole la constante radioactive : $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

$\ln 2$ est un nombre sans unité et $t_{1/2}$ est une durée, en secondes. λ est donc l'inverse d'une durée.

λ s'exprime en s^{-1}.

COMPRENDRE
On le retrouve avec la loi de décroissance : l'exposant $-\lambda t$ d'une exponentielle doit être sans unité, donc λ est en s^{-1} si t est en s.

3.4.1 Montrer que l'activité, définie par $A = -\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$, peut aussi s'exprimer par $A = \lambda N$.

Données utiles $N(t) = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$ (3.1)

On dérive $N(t) = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$ par rapport au temps :

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

Donc $A = -\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda\,N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$, où l'on reconnaît $N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t} = N$.

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

MÉTHODE
La dérivée de e^{kt} par rapport à t est $k\,\mathrm{e}^{kt}$; ici $k = -\lambda$. Le signe « $-$ » de la définition rend l'activité positive.

3.4.2 Exprimer n_1 en fonction de Δt, N_0, t et λ.

Données utiles $A = \dfrac{n_1}{\Delta t}$; $A = \lambda N$ (3.4.1)

$A = \dfrac{n_1}{\Delta t}$ donne $n_1 = A\,\Delta t = \lambda\,N\,\Delta t$, avec $N = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$.

$n_1 = \lambda\,\Delta t\,N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$

COMPRENDRE
Écrire $A = \dfrac{n_1}{\Delta t}$ suppose que l'activité ne varie presque pas pendant le comptage : c'est pourquoi Δt doit être très petite devant $t_{1/2}$.

3.4.3 En déduire l'expression de $\ln(n_1)$ en fonction de Δt, N_0, t et λ.

Données utiles $n_1 = \lambda\,\Delta t\,N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$ (3.4.2)

On prend le logarithme népérien des deux membres, avec $\ln(a \times b) = \ln a + \ln b$ et $\ln(\mathrm{e}^x) = x$:

$\ln(n_1) = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0) + \ln(\mathrm{e}^{-\lambda t})$

$\ln(n_1) = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0) - \lambda\,t$

COMPRENDRE
λ, Δt et N_0 sont des constantes : $\ln(n_1)$ est une fonction affine du temps, de coefficient directeur $-\lambda$.

4.1 La représentation graphique de $\ln(n_1)$ en fonction du temps est-elle en accord avec la relation trouvée à la question 3 ?

Données utiles $\ln(n_1) = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0) - \lambda\,t$ (3.4.3)

Le sujet renvoie à la question 3.4.2 ; la relation utile ici est celle de la question 3.4.3, qui en découle.

Les points du graphe sont alignés sur une droite décroissante qui ne passe pas par l'origine : $\ln(n_1) = a\,t + b$, avec $a < 0$.

La relation théorique est de la même forme, avec $a = -\lambda$ (négatif) et $b = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0)$ (constante).

Oui : le graphe est une droite décroissante, comme le prévoit $\ln(n_1) = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0) - \lambda\,t$.

MÉTHODE
Pour confronter un graphe à une loi : nommer la forme de la courbe, écrire son équation, puis identifier terme à terme avec la relation théorique.

4.2 En utilisant le graphe, déterminer λ et N_0.

Données utiles $\Delta t = 0{,}50$ s ; $a = -\lambda$ et $b = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0)$ (4.1)

Coefficient directeur, avec deux points de la droite éloignés, $(100\text{ s}; 5{,}96)$ et $(200\text{ s}; 5{,}54)$:

$$a = \frac{5{,}54 - 5{,}96}{200 - 100} = -4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1} \quad \text{donc} \quad \lambda = -a = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Ordonnée à l'origine : en prolongeant la droite jusqu'à $t = 0$, on lit $b \approx 6{,}4$.

$b = \ln(\lambda\,\Delta t\,N_0)$ donne $\lambda\,\Delta t\,N_0 = \text{e}^b$, soit $N_0 = \dfrac{\text{e}^b}{\lambda\,\Delta t}$:

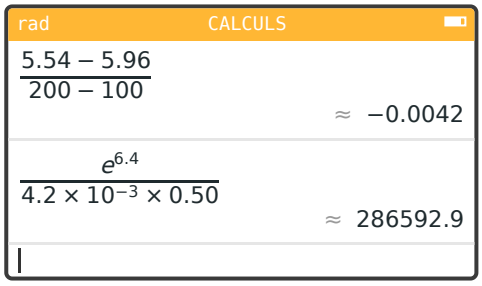
$$N_0 = \frac{\text{e}^{6{,}4}}{4{,}2 \times 10^{-3} \times 0{,}50} = 2{,}9 \times 10^5$$

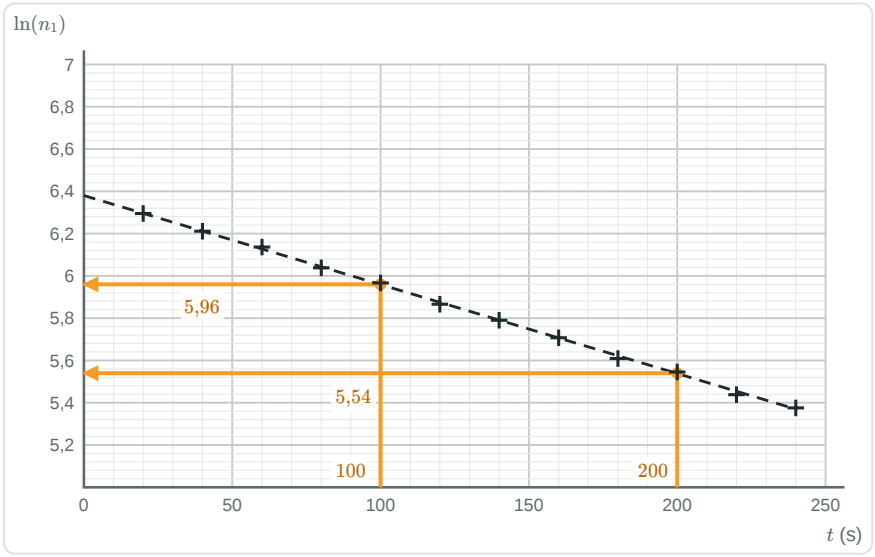
$\lambda = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ et $N_0 \approx 2{,}9 \times 10^5$ noyaux

PIÈGE
Prendre l'ordonnée $6{,}3$ du premier point pour b : ce point est à $t = 20$ s, pas à $t = 0$. Autre erreur : oublier Δt et écrire $N_0 = \text{e}^b/\lambda$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme Δt et la précision des lectures. N_0 est très sensible à b : lire $6{,}38$ au lieu de $6{,}4$ donne $2{,}8 \times 10^5$. Les deux valeurs sont acceptables.

À LA CALCULATRICE





4.2 · Graphe du sujet : droite prolongée jusqu'à t = 0 et lectures utilisées

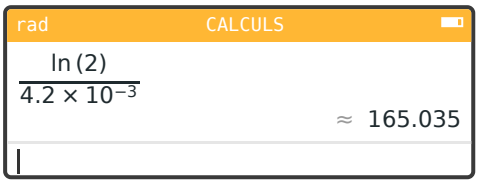
4.3 En déduire la demi-vie $t_{1/2}$ de l'argent 108.

Données utiles $\lambda = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ (4.2)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{4{,}2 \times 10^{-3}} = 165\ \text{s}$$

$t_{1/2} \approx 1{,}7 \times 10^{2}\ \text{s}$ (environ 165 s, soit un peu moins de 3 min)

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Annoncer la demi-vie avec trop de chiffres : λ vient d'une lecture graphique à deux chiffres significatifs, la demi-vie n'est donc connue qu'à quelques secondes près.

COMPRENDRE

Contrôle sur le tableau : n_1 est proportionnel à N. De $t = 20$ s à $t = 180$ s, soit 160 s, n_1 passe de 542 à 273, environ la moitié : c'est cohérent.

Spécialité : Synthèse d'un médicament, la benzocaïne

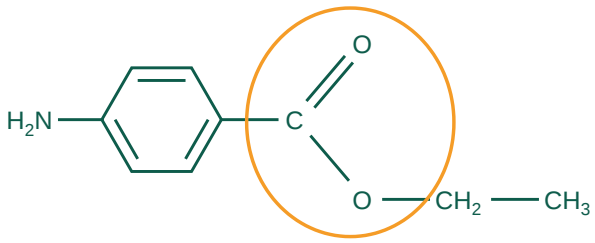
Bac S 2006 Asie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 La benzocaïne est un ester. Recopier sa formule et entourer le groupe caractéristique justifiant l'appartenance à cette famille.

Dans la formule recopiée ci-dessous, un atome de carbone est doublement lié à un atome d'oxygène et simplement lié à un second atome d'oxygène, lui-même lié à une chaîne carbonée.

Le groupe entouré, $-COO-$ suivi d'un carbone, est le groupe caractéristique des esters.

PIÈGE
N'entourer que la double liaison $C=O$ ne suffit pas : elle existe aussi dans les aldéhydes, les cétones et les acides. Ne pas confondre non plus avec le groupe amine $-NH_2$ porté par le cycle.



groupe caractéristique ester

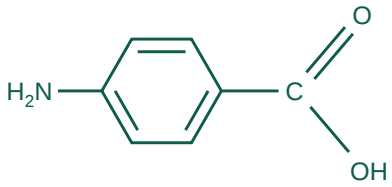
1.1 · Formule de la benzocaïne E : le groupe ester est entouré

1.2 Écrire la formule semi-développée de l'acide HA.

L'ester E est formé à partir de HA et de l'éthanol CH_3-CH_2-OH : le groupe éthyle de E provient de l'alcool. L'acide porte donc un groupe carboxyle $-COOH$ à la place du groupe $-COO-CH_2-CH_3$.

HA : $H_2N-C_6H_4-COOH$, formule semi-développée ci-dessous.

MÉTHODE
Pour retrouver les réactifs d'un ester $R-COO-R'$: la partie $R-CO$ vient de l'acide $R-COOH$, la partie $O-R'$ vient de l'alcool $R'-OH$.



1.2 · Formule semi-développée de l'acide 4-aminobenzoïque HA

1.3 Citer deux caractéristiques de la réaction d'estérification.

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale).

COMPRENDRE
Limitée, car l'ester et l'eau formés réagissent entre eux pour redonner l'acide et l'alcool (hydrolyse) : le système atteint un état d'équilibre où les quatre espèces coexistent.

2.1.1 Quel est le rôle des ions hydronium apportés par l'acide sulfurique ?

Les ions H_3O^+ n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction : ils ne sont pas consommés.

Ils jouent le rôle de **catalyseur** : ils accélèrent la transformation.

PIÈGE
Un catalyseur ne change pas l'état final : écrire qu'il « augmente le rendement » est faux. Il permet seulement d'atteindre l'équilibre plus vite.

2.1.2 Pourquoi faut-il chauffer ? Et pourquoi à reflux ?

La température est un facteur cinétique : en chauffant, on augmente la vitesse de la transformation, qui est lente à température ambiante.

Avec le montage à reflux, les vapeurs qui s'élèvent du ballon se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le mélange.

Chauffer accélère la réaction ; le reflux évite toute perte de réactifs et de produits.

2.1.3 L'éthanol est le réactif en excès. Quel est l'intérêt d'un tel excès dans ce type de transformation chimique ?

La transformation est limitée. Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester : une plus grande part de l'acide HA est transformée.

L'excès d'éthanol augmente le rendement de la synthèse.

COMPRENDRE
Ajouter un réactif diminue le quotient de réaction Q_r, qui devient inférieur à la constante d'équilibre K : le système évolue alors dans le sens direct.

2.2.1 Pourquoi ajouter la solution de carbonate de sodium ?

L'ion carbonate CO_3^{2-} est une base. Il réagit avec les ions H_3O^+ du mélange très acide, ce qui produit le dégagement de CO_2 observé, et fait monter le pH jusqu'à 9.

La transformation étant limitée, il reste de l'acide HA. En milieu basique, il est converti en sa base conjuguée A^-, qui n'est pas soluble dans l'éther.

On neutralise le milieu et on transforme le HA restant en A^- pour le séparer de la benzocaïne.

COMPRENDRE
Sans cette étape, HA (8,2 g pour 100 mL d'éther) passerait dans l'éther avec la benzocaïne lors de l'extraction et le solide final serait un mélange.

2.2.2 Quelle est l'espèce prédominante du couple $HA(aq)/A^-(aq)$ présente dans le bécher après ajout de la solution de carbonate de sodium ? Justifier.

Données utiles $pK_A(HA/A^-) = 4{,}9$; pH voisin de 9

Après l'ajout, $pH \approx 9 > pK_A = 4{,}9$: la forme basique du couple prédomine.

L'espèce prédominante est l'ion A^-.

MÉTHODE
Sur un axe de pH, placer le pK_A : l'acide prédomine en dessous, la base au-dessus. Ici l'écart dépasse 4 unités : HA est environ 10^4 fois moins concentré que A^-.

2.2.3 En déduire dans quelle phase se trouve cette espèce dans l'ampoule à décanter.

Données utiles NaA : très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther

D'après le tableau, le 4-aminobenzoate de sodium est très soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'éther.

L'ion A^- se trouve dans la **phase aqueuse**.

COMPRENDRE
À l'inverse, la benzocaïne est très peu soluble dans l'eau et soluble dans l'éther (14,3 g pour 100 mL) : elle passe dans la phase organique. C'est le principe de l'extraction par solvant.

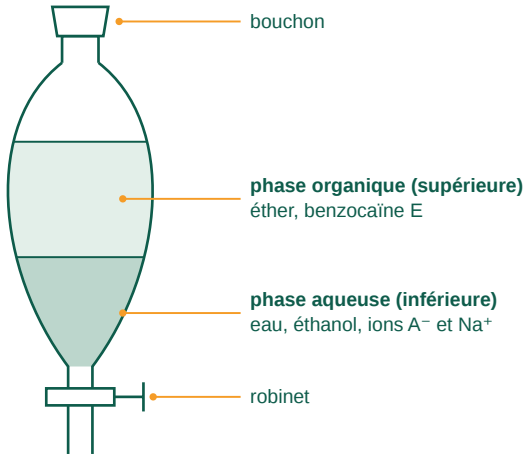
2.2.4 Faire le schéma annoté de l'ampoule à décanter. Préciser sur le schéma les différentes phases.

Données utiles masses volumiques : eau $1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; éther $0{,}79\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

L'éther est moins dense que l'eau ($0{,}79 < 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et très peu miscible avec elle : la phase organique surnage.

Phase supérieure : phase organique (éther et benzocaïne E) ; phase inférieure : phase aqueuse (eau, ions A^-).

PIÈGE
La phase organique n'est pas toujours au-dessus : la position se justifie par la comparaison des masses volumiques, et cette justification est attendue.



2.2.4 · Ampoule à décanter après décantation

2.2.5 Quel est le rôle du sulfate de magnésium ?

Après la décantation, la phase organique contient encore des traces d'eau. Le sulfate de magnésium anhydre capte cette eau ; on l'élimine ensuite par filtration.

Le sulfate de magnésium anhydre sert à **sécher** la phase organique.

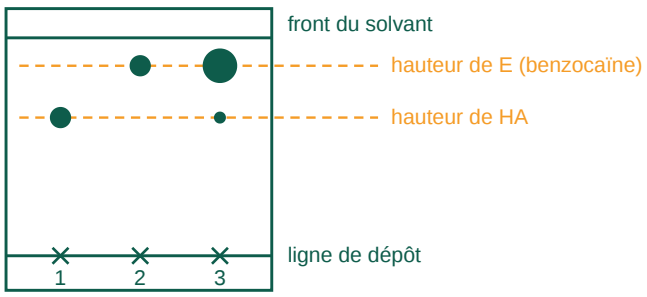
2.3 Le solide synthétisé est-il pur ? Justifier.

Le dépôt 3 (solide obtenu) donne deux taches, il contient donc deux espèces :

- une grosse tache à la même hauteur que celle du dépôt 2 : c'est la benzocaïne ;
- une petite tache à la même hauteur que celle du dépôt 1 : c'est l'acide HA.

Le solide n'est pas pur : il contient surtout de la benzocaïne, avec un peu d'acide HA.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : une seule tache par dépôt pour une espèce pure ; deux taches à la même hauteur, sur la même plaque, correspondent à la même espèce.



2.3 · Chromatogramme du sujet : le dépôt 3 donne deux taches