Nouvelle Calédonie Mars 2004 session de rattrapage bac 2003

EXERCICE I. CONSTANTE D'ACIDITÉ DE L'ACIDE BENZOÏQUE (4 points)

La littérature donne les constantes d'acidité à 25°C. Cet exercice propose une méthode conductimétrique pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque à 20°C, température usuelle dans les laboratoires.

Cette méthode ne nécessite pas de disposer des valeurs numériques des conductivités molaires ioniques à 20°C, non données dans la littérature.

L'acide étudié est l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$.

On exploite les résultats des mesures de la conductivité σ de solutions d'acide benzoïque de différentes concentrations préparées par dilution d'une solution S_0 de concentration molaire apportée c_0.

L'acide benzoïque étant difficilement soluble dans l'eau, la concentration molaire apportée c_0 de cette solution n'est pas connue de façon sure à partir de sa préparation. Il faut donc préalablement doser cette solution. On réalise un titrage conductimétrique.

Les deux parties à traiter sont indépendantes.

1. Détermination préalable de la concentration molaire apportée de la solution S_0 d'acide benzoïque par titrage.

Mode opératoire

- *Dans un becher, on introduit un volume V = 100,0 mL de la solution aqueuse S_0 d'acide benzoïque.*
- *On plonge la cellule de conductimétrie dans cette solution.*
- *On verse à l'aide d'une burette graduée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ de concentration molaire apportée $c_b = 1{,}0\times10^{-1}$ mol.L^{-1}, en notant à chaque ajout la conductivité σ de la solution.*

  La figure 1 ci-dessous, représente les valeurs de la conductivité σ pour les différents volumes V_b de soude versés.

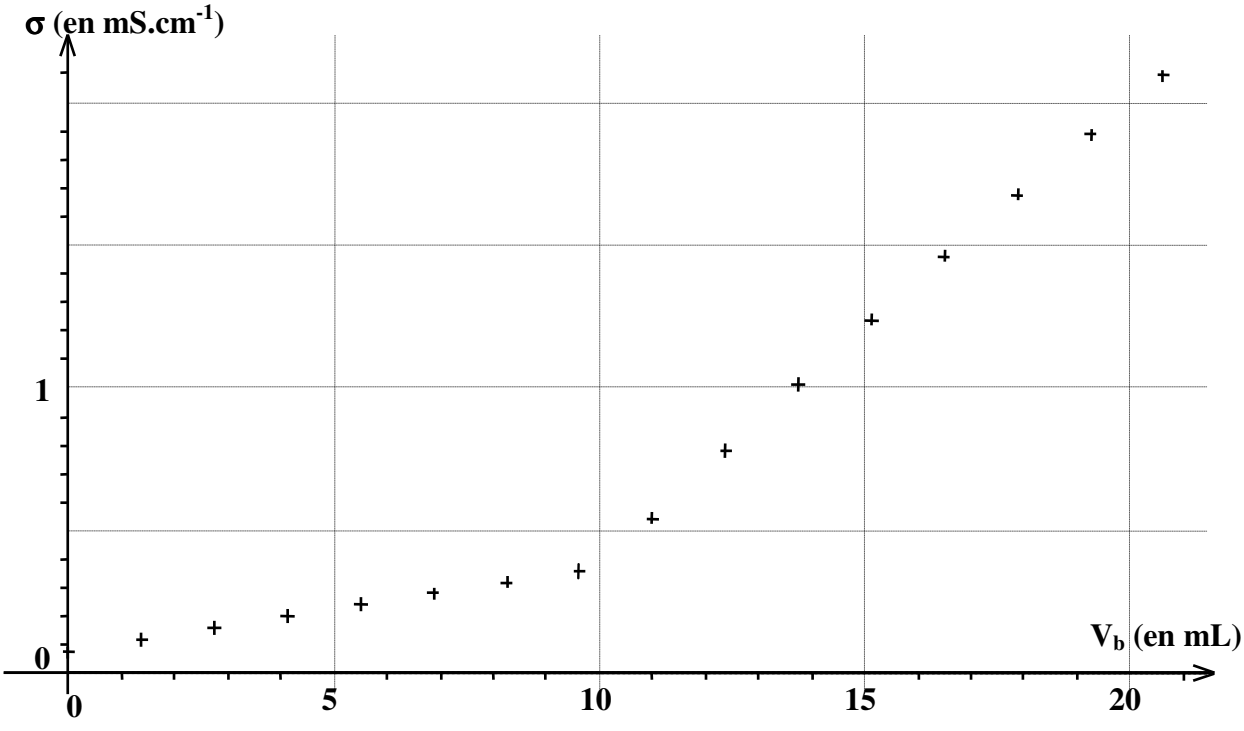


Figure 1

Questions

1.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, considérée comme totale, qui se produit au cours de ce dosage.

1.2. En utilisant les résultats expérimentaux et en donnant la définition de l'équivalence, déterminer la concentration molaire c_0 de la solution S_0 en acide benzoïque apporté.

2. Constante d'acidité de l'acide benzoïque

Mode opératoire

- *À l'aide de la solution S_0 de concentration molaire apportée c_0, on prépare des solutions diluées de concentrations décroissantes :*
  $5{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $2{,}5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $2{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
  $1{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $6{,}7\times10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $5{,}0\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.
- *On mesure la conductivité σ de la solution S_0 et des solutions diluées en plongeant dans chaque solution la même cellule de conductimétrie.*
  Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures :

c (en mol.L^{-1})	$1{,}0\times10^{-2}$	$5{,}0\times10^{-3}$	$2{,}5\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$6{,}7\times10^{-4}$	$5{,}0\times10^{-4}$
σ (en µS.cm^{-1})	273,4	189,0	132,0	115,0	81,3	61,7	52,1

On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

Questions

2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2.2. *On considère un volume V de la solution d'acide benzoïque de concentration molaire apportée c.*
Recopier et compléter le tableau descriptif de l'évolution du système.

Équation chimique		$C_6H_5CO_2H$ + ….. = ….. + …..			
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
État initial	0	n_0 =			
État intermédiaire	x	n =			
État final ou équilibre	$x_f = x_{éq}$	n_f =			

2.3. Donner, en fonction de la concentration c et du volume V, l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et celle de la constante d'acidité K_a de l'acide benzoïque.

2.4. Définir le taux d'avancement final τ de la transformation.

2.5. Montrer que l'avancement final ou avancement à l'équilibre est : $x_f = x_{éq} = \tau.c.V$.

2.6. Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction du taux d'avancement final τ et de la concentration c de la solution.

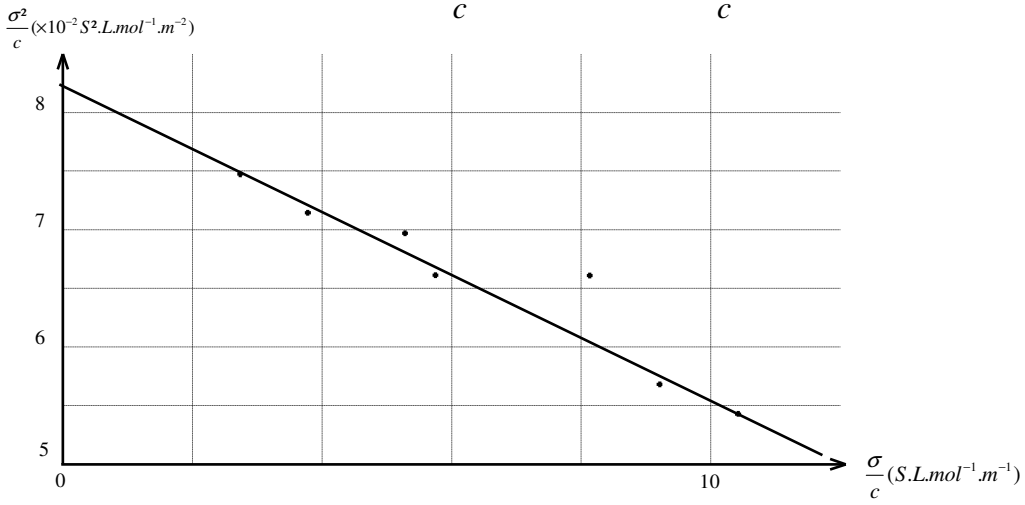
2.7. Donner la relation entre la conductivité σ de la solution et les conductivités molaires ioniques des ions présents $\lambda_{H_3O^+}$ et $\lambda_{C_6H_5CO_2^-}$.

Établir la relation entre la conductivité σ, le taux d'avancement final τ, la concentration c de la solution et un coefficient $a = \lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}$.

2.8. *En utilisant l'expression de la constante d'acidité K_a et celle du taux d'avancement final τ obtenues dans les questions précédentes, on obtient la relation 1 suivante :*

$$\frac{\sigma^2}{c} = -K_a.a.\frac{\sigma}{c} + K_a.a^2 \qquad \textbf{relation 1}$$

La figure 2 ci-après représente les variations de $\frac{\sigma^2}{c}$ en fonction de $\frac{\sigma}{c}$ pour les différentes mesures effectuées.



*L'équation de la droite obtenue (**qui n'est pas à établir**) est :*

$$\frac{\sigma^2}{c} = -2,63\times10^{-3}.\frac{\sigma}{c} + 8,15\times10^{-2} \qquad \textbf{relation 2}$$

À partir de la relation 1, donner les expressions littérales du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentée.
Déduire de ces résultats et de la relation 2 la valeur de la constante d'acidité de l'acide benzoïque à la température de l'expérience.

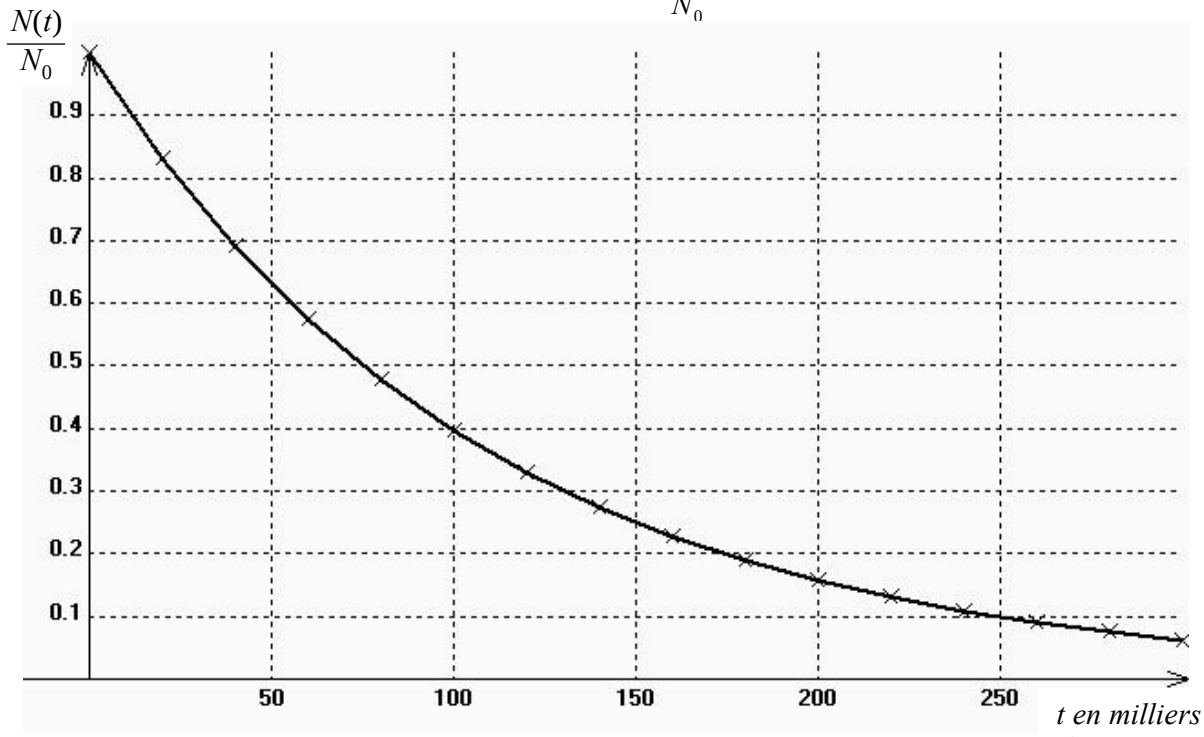
Mars 2004 Nouvelle Calédonie

II. TEMPS DE DEMI-VIE ET TEMPS DE DEMI-REACTION (5,5 points)

1. Temps de demi-vie

Le thorium ^{230}Th est utilisé dans la datation des coraux et concrétions carbonatées ainsi que dans la datation des sédiments marins et lacustres. Dans un échantillon de « thorium 230 », on appelle N(t) le nombre de noyaux de thorium présents à chaque date t et N_0 celui des noyaux présents à la date $t_0 = 0$ an.

On a représenté ci-dessous la courbe donnant le rapport $\frac{N(t)}{N_0}$



1.1. Le noyau ^{230}Th est un émetteur α et se désintègre pour donner du $_{88}$Ra. Indiquer ce que représente α et écrire l'équation de la réaction nucléaire correspondante, en précisant les lois utilisées (le noyau de radium est obtenu dans un état non excité)

1.2. Donner la définition du temps de demi-vie $t_{1/2}$.
Vérifier que sa valeur est de $7{,}5\times10^4$ années en expliquant succinctement la méthode utilisée.

1.3. Donner l'expression mathématique de la loi de décroissance radioactive et calculer la constante radioactive en année $^{-1}$.

1.4. Parmi ces grandeurs :
- l'âge de l'échantillon de noyaux
- la quantité initiale de noyaux.
- la température
- la nature des noyaux

quelle est la seule grandeur qui fait varier le temps de demi-vie ?

1.5. Le thorium ^{230}Th fait partie de la famille radioactive de l'uranium ^{238}U. Une famille radioactive est composée d'un ensemble de noyaux radioactifs, tous issus d'un noyau initial instable qui, de père en fils, par désintégrations successives conduisent à un noyau stable, ici le « plomb 206 ». L' « uranium 238 », dissous à l'état de traces dans l'eau de mer, produit des atomes de « thorium 230 » suivant les réactions nucléaires suivantes :

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa \rightarrow {}^{234}_{Z_4}U \rightarrow {}^{230}_{Z_5}Th$$

Donner les valeurs de Z_4 et Z_5, en les justifiant, et indiquer le type de radioactivité pour les deux premières transformations.

1.6. Au début de leur formation, les concrétions carbonatées des coraux contiennent de l' « uranium 238 » et pas de « thorium 230 ». La méthode de datation de ces carbonates repose sur le rapport des nombres de noyaux : $\frac{N(^{230}Th)}{N(^{238}U)}$. Ce rapport augmente au cours du temps jusqu'à « l'équilibre séculaire ». Celui-ci correspond à l'état où les deux populations des noyaux d' « uranium 238 » et de « thorium 230 » ont même activité.

1.6.1. L'activité A(t) d'une population de noyaux identiques est définie ici par : $A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$

Montrer que A(t) = λ.N(t) pour une population de noyaux donnée.

1.6.2. En déduire, qu'à l'équilibre séculaire, le rapport $\frac{N(^{230}Th)}{N(^{238}U)}$ est constant.

2. Temps de demi-réaction :

On étudie maintenant la décomposition chimique au cours du temps, en présence d'un catalyseur, d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, de concentration molaire effective $[H_2O_2]_0 = 9{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1} à $t_0 = 0$ s, suivant la réaction :

$$H_2O_2 = \frac{1}{2} O_2 + H_2O$$

Le peroxyde d'hydrogène se décompose à température ambiante.
La courbe 1 de **l'annexe 1** (**A RENDRE AVEC LA COPIE**) donne l'évolution de la concentration de la solution aqueuse d'eau oxygénée en fonction du temps.

2.1. L'eau oxygénée est le réducteur du couple O_2 / H_2O_2.
En utilisant l'équation associée à la réaction précédente, donner le second couple auquel appartient l'eau oxygénée, en précisant le rôle de celle-ci.

2.2. Justifier en exploitant la courbe, sans calcul, le fait que l'on peut considérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène comme une transformation chimique lente et totale.

2.3. Définir le temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur approximative à partir de la **courbe 1** de l'annexe 1.

2.4. Effet de la concentration initiale
La **courbe 2** de l'annexe 1 donne l'évolution de la concentration de la solution d'eau oxygénée en fonction du temps, avec : $[H_2O_2]_0 = 1{,}8\times10^{-1}$ mol.L^{-1}
A partir des **courbes 1** et **2**, quelle est l'influence de la concentration molaire initiale sur le temps de demi-réaction ?

2.5. Effet de la température
Sur la figure de l'annexe tracer l'allure de la courbe donnant, **pour une température plus faible**, l'évolution de la concentration de la solution d'eau oxygénée en fonction du temps, avec $[H_2O_2]_0 = 9{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}

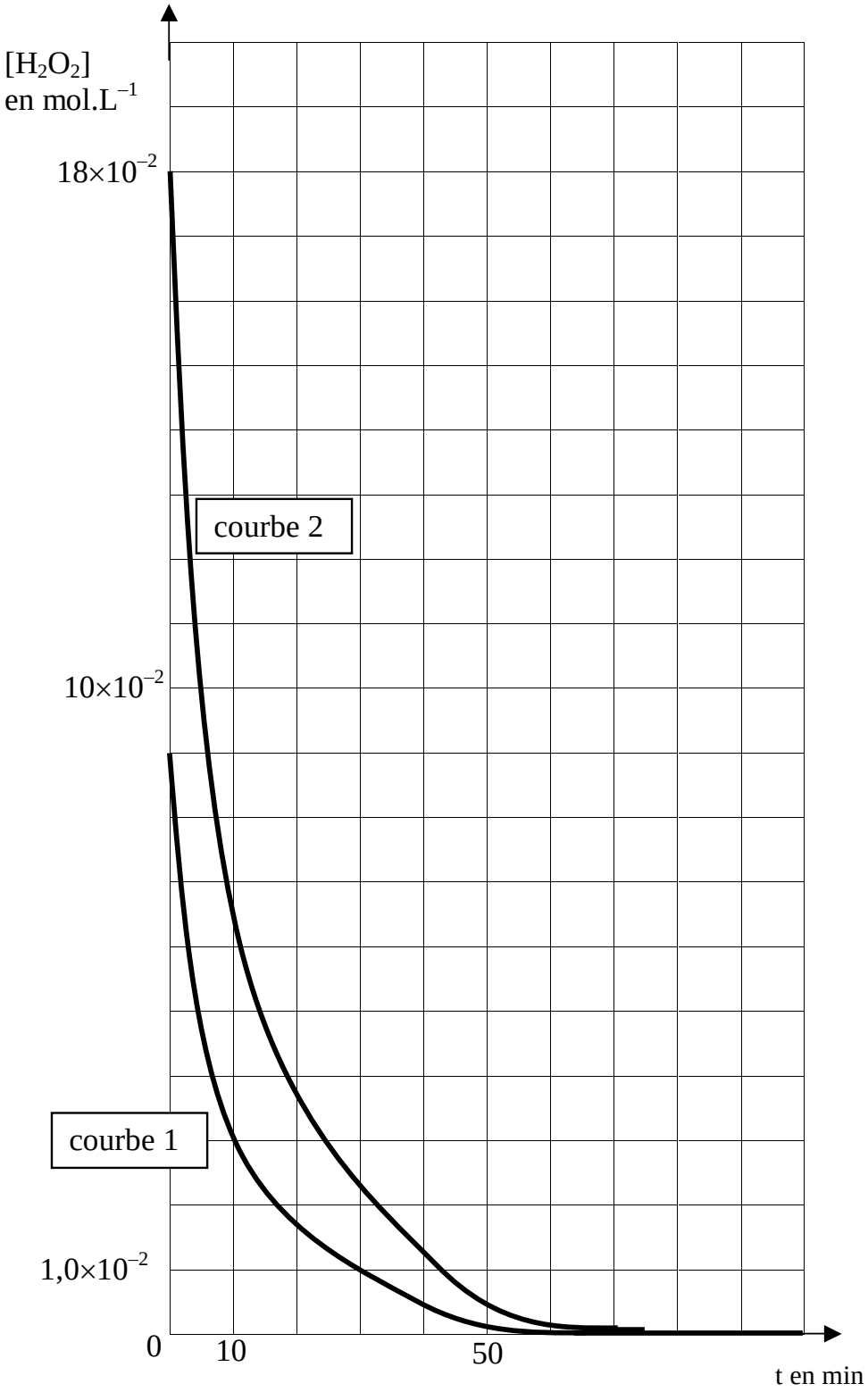
3. Conclusion

$\frac{N(t)}{N_0}$ et $[H_2O_2](t)$ évoluent dans le temps suivant la même loi mathématique.

Quelle(s) analogie(s) et quelle(s) différence(s) peut-on constater en ce qui concerne les facteurs qui influencent le temps de demi-vie et le temps de demi-réaction dans les exemples étudiés ?

Remarque : ce résultat, obtenu dans le cas de la réaction étudiée, n'est pas généralisable à toute transformation chimique.

ANNEXE 1 RELATIVE À L' EXERCICE II

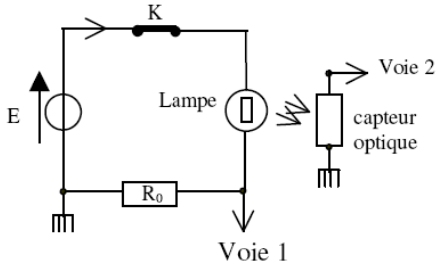


A RENDRE AVEC LA COPIE

Nouvelle Calédonie Mars 2004 session de rattrapage bac 2003

EXERCICE II : À PROPOS D'UNE LAMPE À INCANDESCENCE (6,5 points)

Lors de la mise sous tension du filament d'une lampe à incandescence, trois phénomènes interviennent : l'établissement du courant, la montée en température du filament et la perception d'une émission de lumière.



Pour tout l'exercice
$E = 2{,}5\ V$; $R_0 = 4{,}6\ \Omega$

Pour étudier ces phénomènes, on a réalisé le montage ci-contre.
On utilise les voies 1 et 2 d'une interface, reliée à un ordinateur, pour suivre :
- d'une part l'évolution temporelle de l'intensité du courant dans la lampe, de résistance R ;
- d'autre part la puissance lumineuse qu'elle émet.
Pour tout l'exercice, les acquisitions démarrent à la fermeture de l'interrupteur K, à l'instant de date $t_0 = 0$ s.
Les enregistrements obtenus, après acquisition et traitement, sont représentés figure 1 en annexe.

.

1. Comportement électrique : évolution de l'intensité du courant

1.1. Quelle grandeur mesure la voie 1 ? Pourquoi cette mesure permet au logiciel de traitement de tracer l'intensité i en fonction du temps t ?

1.2. À partir de la courbe i(t) de la figure 1, en annexe, montrer que l'évolution de l'intensité du courant dans le filament de la lampe présente deux régimes différents. Les identifier, en précisant la date approximative du changement de régime.

1.3. Établir la relation entre la tension aux bornes du générateur, l'intensité i du courant et les résistances R et R_0.

1.4. En déduire comment évolue, au cours du temps, la résistance R du filament, sachant qu'elle varie avec la température du filament.

1.5. Calculer la résistance du filament à la date $t_1 = 200$ ms.

2. Comportement thermique et optique : évolution de la luminosité de la lampe

On peut enregistrer l'évolution de la puissance lumineuse émise par la lampe grâce à un capteur optique placé au voisinage de celle-ci. La tension aux bornes du capteur, mesurée par la voie 2, est proportionnelle à la puissance lumineuse P_{lum}. Le logiciel permet de calculer $p = \frac{P_{lum}}{P_{lum\,max}} \times 100$ à chaque instant. Le graphe donnant p en fonction du temps est associé à celui de i(t) figure 1, en annexe.

2.1. Déterminer approximativement la durée $\Delta t_{10\text{-}90}$ du régime transitoire thermique, c'est-à-dire la durée nécessaire pour que la puissance lumineuse passe de 10% à 90 % de la puissance lumineuse maximale.

2.2. *L'œil détecte le passage « lampe éteinte / lampe allumée » lorsque p est supérieur ou égal à 20 %.* Comment l'œil voit-il la lampe juste après la fermeture du circuit lorsque l'intensité du courant est à son maximum ? Justifier.

2.3. Déterminer approximativement la «durée d'allumage» de la lampe, c'est-à-dire la durée nécessaire, depuis la fermeture de l'interrupteur, pour que l'œil perçoive la lampe comme allumée.

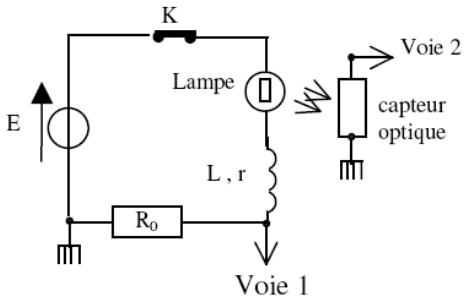
3. Association lampe et bobine

3.1. *On commence par considérer un circuit comportant uniquement, en série, un générateur de tension continue de fem E, une résistance R_0 et une bobine d'inductance L et de résistance r.*

3.1.1. Que peut-on dire de l'influence de la bobine sur l'évolution temporelle de l'intensité du courant lors de la fermeture du circuit ?

3.1.2. Indiquer, sans justification, comment la valeur de l'inductance L intervient sur le phénomène cité à la question précédente.

3.2.



On reprend maintenant le circuit initial contenant la lampe et on ajoute une bobine en série. L'introduction de cette bobine modifie l'évolution de l'intensité du courant et celle de la puissance lumineuse émise par la lampe.

Pour 2 valeurs différentes de l 'inductance L de la bobine, on obtient les courbes i(t) et p(t) : figure 2 pour $L_1 = 0{,}13$ H et figure 3 pour $L_2 = 0{,}5$ H, en annexe.

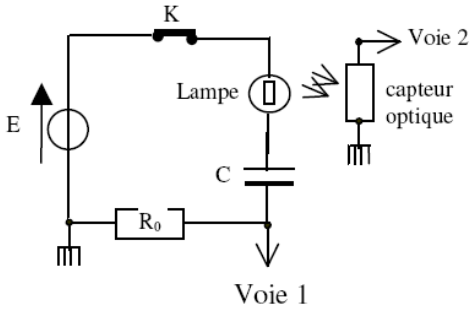
On considère que la résistance r de la bobine demeure constante.

3.2.1. En comparant les premières parties des courbes i(t) des figures 1 et 2, montrer que l'influence de la bobine est en accord avec la réponse à la question 3.1.1.

3.2.2. Les courbes i(t) des figures 2 et 3, en annexe, sont-elles en accord avec la réponse à la question 3.1.2. ?

3.2.3. Comparer les « durées d'allumage » de la lampe dans le cas des figures 1, 2 et 3. Conclure.

4. Association lampe et condensateur



On remplace la bobine par un condensateur et les acquisitions démarrent à la fermeture de K.

Pour 2 valeurs différentes de la capacité C du condensateur, on obtient les courbes i(t) et p(t) : figure 4 pour $C_1 = 15$ mF et figure 5 pour $C_2 = 37$ mF, en annexe.

Lorsque l'on ferme l'interrupteur le condensateur est déchargé.

4.1. On remarque sur ces courbes que l'intensité du courant tend vers zéro. Justifier qualitativement cette évolution.

4.2. En examinant p(t) sur la figure 4, en annexe, montrer que la lampe s'allume puis s'éteint. Déterminer l'ordre de grandeur de la durée pendant laquelle la lampe reste allumée. On dit qu'un tel phénomène correspond à un flash lumineux.

4.3. Déterminer la durée approximative de ce flash dans le cas de la figure 5, en annexe. La comparer à la précédente. En déduire l'influence de la valeur de la capacité C sur la durée du flash.

4.4. Lorsque la lampe s'éteint, le condensateur est-il totalement chargé ? Justifier la réponse.

ANNEXES

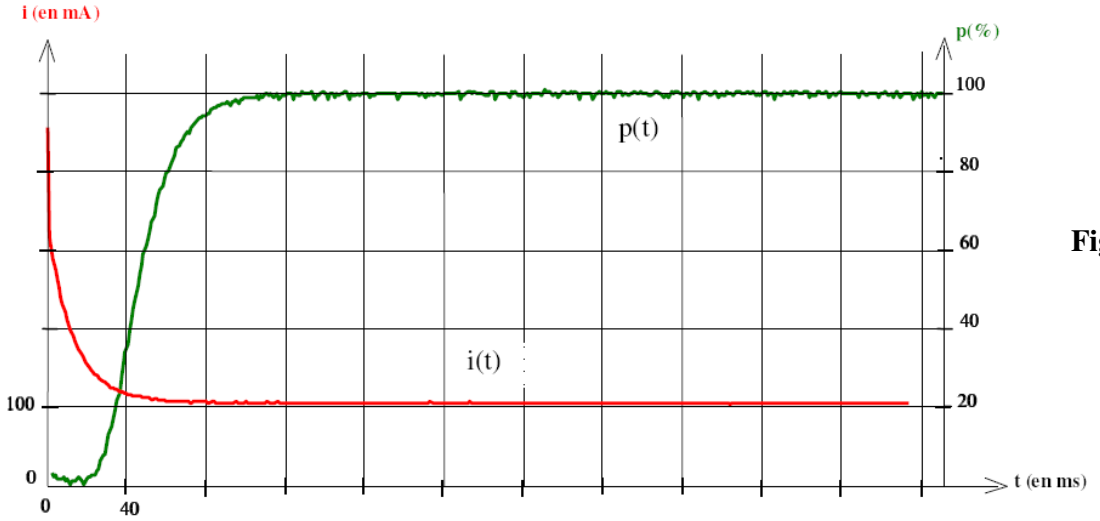


Figure 1

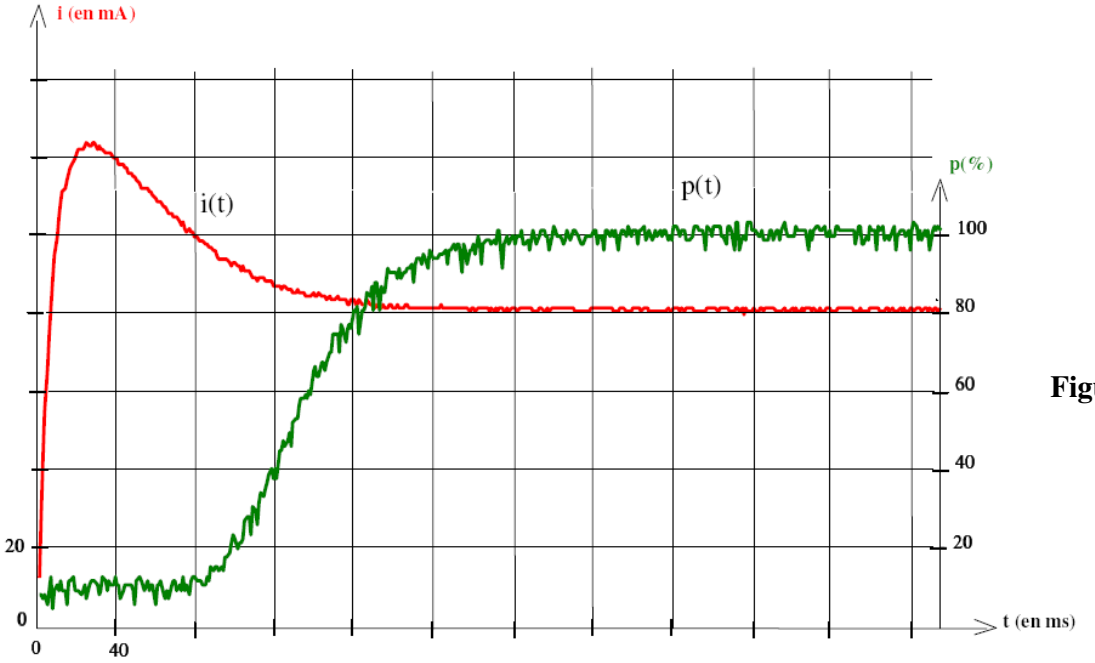


Figure 2

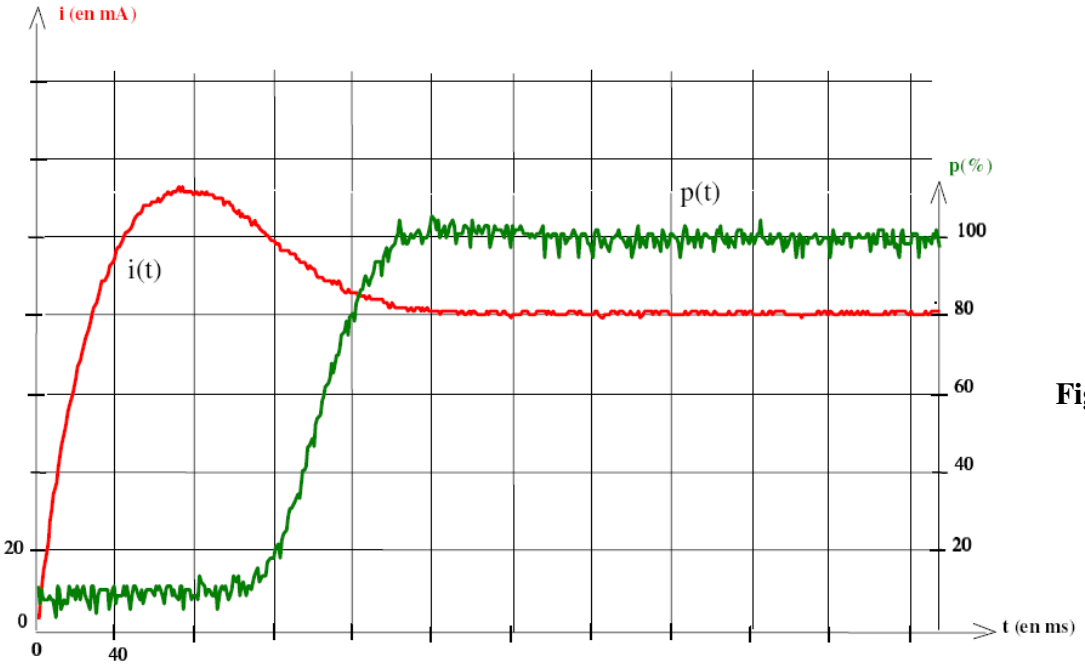


Figure 3

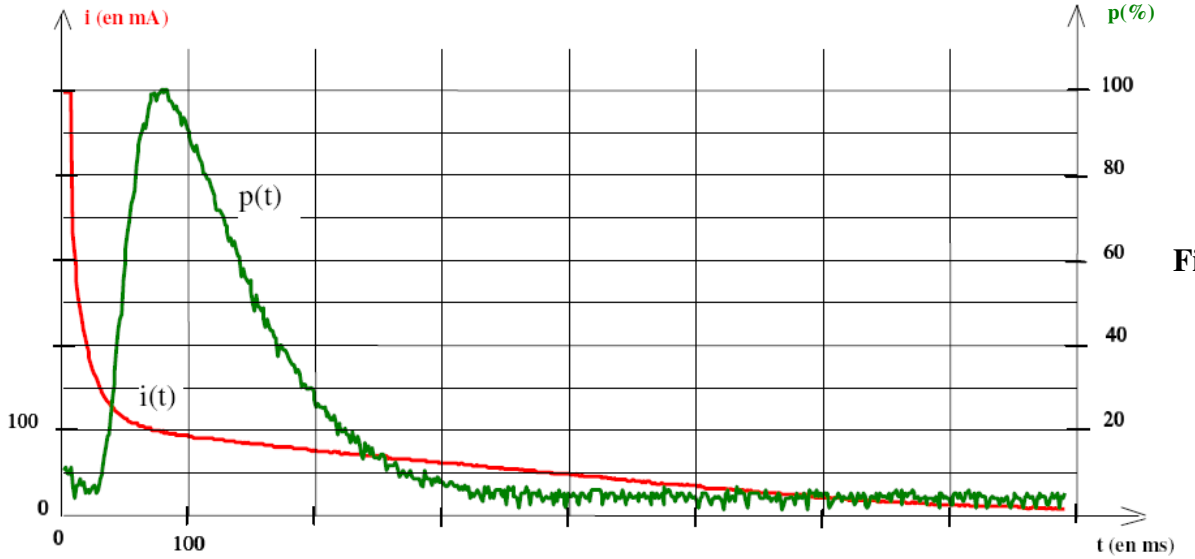


Figure 4

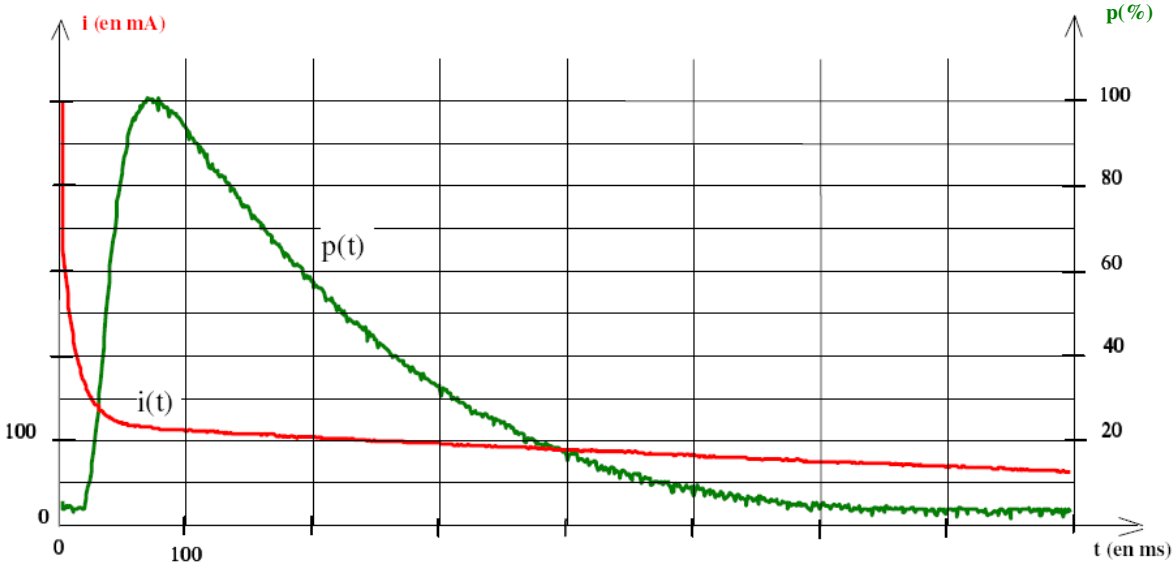


Figure 5