Autour de la glace

Bac 2025 Polynésie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 À l'aide du diagramme (Z,N) de la figure 1, déterminer le type de désintégration que subit le plomb-210.

Le plomb-210 possède $Z = 82$ protons et $N = 210 - 82 = 128$ neutrons. Sur la figure 1, la case ($Z = 82$; $N = 128$) porte la teinte associée, dans la légende, à la désintégration β^-.

Le plomb-210 subit une désintégration β^-.

PIÈGE
L'axe vertical donne le nombre de neutrons N, pas le nombre de masse A : il faut calculer $N = A - Z$ avant de chercher la case.

Q2 À l'aide de la figure 1 et des lois de conservation, établir l'équation de la désintégration du plomb-210 en bismuth-210.

D'après la figure 1, le plomb a pour numéro atomique $Z = 82$ et le bismuth $Z = 83$. On écrit : ${}^{210}_{82}\mathrm{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{A}_{Z}\mathrm{X}$.

- Le nombre de nucléons se conserve : $210 = 210 + A$, d'où $A = 0$.
- La charge électrique se conserve : $82 = 83 + Z$, d'où $Z = -1$.

La particule émise est un électron ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$, ce qui correspond bien à une désintégration β^-.

$${}^{210}_{82}\mathrm{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

MÉTHODE
Pour toute équation nucléaire : écrire la particule inconnue ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$, appliquer la conservation de A (nombres du haut) puis celle de Z (nombres du bas), et identifier la particule.

Q3 À l'aide du diagramme (Z,N), indiquer le noyau formé par la désintégration du polonium-210. Justifier que le polonium-210 est le « dernier noyau radioactif » de la chaîne.

Le polonium-210 ($Z = 84$; $N = 126$) se trouve dans une case associée à la désintégration α : il émet un noyau d'hélium ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$.

Conservations : $A = 210 - 4 = 206$ et $Z = 84 - 2 = 82$, numéro atomique du plomb.

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

Le plomb-206 ($Z = 82$; $N = 124$) occupe une case noire : c'est un noyau stable, qui ne se désintègre pas. La chaîne s'arrête donc avec lui.

Le noyau formé est le plomb-206, stable : le polonium-210 est bien le dernier noyau radioactif de la chaîne.

COMPRENDRE
Sur le diagramme, une désintégration α retire 2 protons et 2 neutrons : on recule de deux cases vers la gauche et de deux cases vers le bas.

Q4 Donner la relation entre l'activité $A(t)$ d'un échantillon et la dérivée temporelle du nombre de noyaux radioactifs $N(t)$.

$$A(t) = -\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». $N(t)$ diminue, sa dérivée est négative, alors qu'une activité est un nombre positif de désintégrations par seconde.

Q5 Établir l'équation différentielle régissant $N(t)$ sous la forme $\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} + \lambda\, N(t) = 0$.

Données utiles $A(t) = \lambda\, N(t)$; $A(t) = -\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}$ (Q4)

On égalise les deux expressions de l'activité : $-\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = \lambda\, N(t)$.

En regroupant les termes dans le même membre :

$$\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} + \lambda\, N(t) = 0$$

Q6 Vérifier que $N(t) = N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t}$ est solution de l'équation différentielle précédente.

On dérive la fonction proposée : $\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = -\lambda\, N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t}$.

On reporte dans le premier membre de l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} + \lambda\, N(t) = -\lambda\, N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t} + \lambda\, N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t} = 0$$

De plus $N(0) = N_0\, \mathrm{e}^{0} = N_0$: la condition initiale est respectée.

$N(t) = N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t}$ vérifie l'équation différentielle.

MÉTHODE

« Vérifier qu'une fonction est solution » : on ne résout rien. On dérive la fonction donnée, on remplace dans l'équation et on constate que l'égalité est vraie à tout instant.

Q7 Démontrer que $t_{1/2} = \dfrac{\ln(2)}{\lambda}$. Calculer la constante radioactive λ_{Pb} du plomb-210.

Données utiles $t_{1/2}(^{210}\mathrm{Pb}) = 22{,}2$ ans

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

$N_0\, \mathrm{e}^{-\lambda t_{1/2}} = \dfrac{N_0}{2}$, soit $\mathrm{e}^{-\lambda t_{1/2}} = \dfrac{1}{2}$.

En prenant le logarithme : $-\lambda\, t_{1/2} = \ln\left(\dfrac{1}{2}\right) = -\ln(2)$, d'où $t_{1/2} = \dfrac{\ln(2)}{\lambda}$.

Pour le plomb-210 : $\lambda_{\mathrm{Pb}} = \dfrac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \dfrac{\ln(2)}{22{,}2}$

$\lambda_{\mathrm{Pb}} = 3{,}12 \times 10^{-2}\ \mathrm{an}^{-1}$

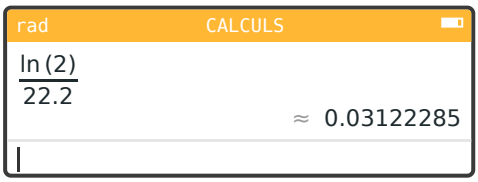
PIÈGE

Donner λ sans unité. Une constante radioactive est l'inverse d'un temps : ici des an^{-1}.

COMPRENDRE

Trois chiffres significatifs, comme la demi-vie (22,2 ans). On garde l'année comme unité de temps : c'est celle qui servira pour la datation, inutile de convertir en secondes.

À LA CALCULATRICE



Q8 Déterminer l'année de formation de la glace située à 30 m de profondeur. En déduire l'épaisseur moyenne de glace accumulée chaque année.

Données utiles mesure en 1993 ; $A_{30} = 4{,}72$ mBq ; $A_0 = 110$ mBq ; $t_{1/2} = 22{,}2$ ans ; λ_{Pb} (Q7)

L'activité est proportionnelle au nombre de noyaux, $A(t) = \lambda\, N(t)$, donc elle suit la même loi : $A(t) = A_0\, e^{-\lambda_{Pb} t}$ avec $A_0 = \lambda_{Pb}\, N_0$.

Pour la glace âgée de t : $\dfrac{A_{30}}{A_0} = e^{-\lambda_{Pb} t}$, donc $-\lambda_{Pb}\, t = \ln\left(\dfrac{A_{30}}{A_0}\right)$, soit

$$t = \frac{1}{\lambda_{Pb}} \ln\left(\frac{A_0}{A_{30}}\right) = \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \ln\left(\frac{A_0}{A_{30}}\right)$$

$$t = \frac{22{,}2}{\ln(2)} \times \ln\left(\frac{110}{4{,}72}\right) = 101 \text{ ans}$$

Cet âge est inférieur à 150 ans : la méthode au plomb-210 est adaptée.

Année de formation : $1993 - 101 = 1892$.

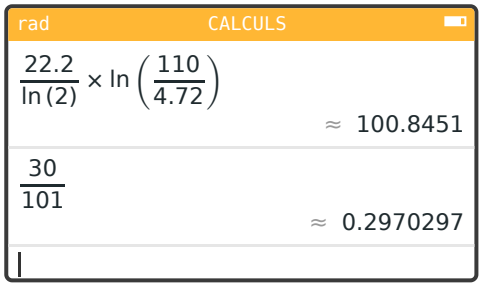
Les 30 m de glace se sont accumulés en 101 ans : $e = \dfrac{30}{101} = 0{,}30$ m par an.

La glace s'est formée vers 1892 ; il s'est accumulé en moyenne $0{,}30$ m de glace par an.

PIÈGE
Écrire $\ln\left(\dfrac{A_{30}}{A_0}\right)$ sans le signe « $-$ » donne un âge négatif. Le rapport des activités n'a pas d'unité : inutile de convertir les mBq.

MÉTHODE
Datation : 1) loi $A(t) = A_0\, e^{-\lambda t}$; 2) isoler t avec le logarithme ; 3) calculer avec λ et t dans la même unité ; 4) retrancher l'âge de l'année de la mesure.

À LA CALCULATRICE



Q9 Nommer le type de représentation utilisé pour la molécule de ligand sur la figure 2.

Les liaisons sont représentées par des segments, les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qu'ils portent ne sont pas écrits.

Il s'agit d'une formule topologique.

Q10 Nommer les deux familles fonctionnelles correspondant aux groupes caractéristiques A et B entourés sur la figure 2.

- Groupe A : atome de brome Br lié à un atome de carbone, donc famille des composés halogénés (dérivés bromés).
- Groupe B : groupe amino $-NH_2$ lié à un atome de carbone, donc famille des amines.

A : composé halogéné ; B : amine.

PIÈGE
On demande la famille, pas le nom du groupe : répondre « amine » et non « groupe amino ». Ne pas confondre avec un amide, qui exige un groupe $C{=}O$ voisin de l'azote.

Q11 Écrire la constante d'équilibre de la réaction de formation de $Ag(ligand)^+$ en fonction des concentrations à l'équilibre et de la concentration standard c°.

Pour $Ag^+(aq) + ligand(aq) \rightleftarrows Ag(ligand)^+(aq)$, la constante d'équilibre est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre :

$$K = \frac{\dfrac{[Ag(ligand)^+]_{éq}}{c^\circ}}{\dfrac{[Ag^+]_{éq}}{c^\circ} \times \dfrac{[ligand]_{éq}}{c^\circ}}$$

$$K = \frac{[Ag(ligand)^+]_{éq} \times c^\circ}{[Ag^+]_{éq} \times [ligand]_{éq}}$$

COMPRENDRE
Chaque concentration est divisée par c° : K n'a donc pas d'unité. Il reste un c° au numérateur parce qu'il y a deux réactifs pour un seul produit.

Q12 Justifier que la réaction de formation de $\mathrm{Ag(ligand)^+}$ est quasi-totale si le ligand est en très fort excès.

D'après Q11, à l'équilibre :

$$\frac{[\mathrm{Ag(ligand)^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{Ag^+}]_{\text{éq}}} = K \times \frac{[\mathrm{ligand}]_{\text{éq}}}{c^\circ}$$

Si le ligand est en très fort excès, sa concentration reste grande, même après réaction. Le rapport ci-dessus est alors très grand : à l'équilibre, il ne reste presque plus d'ions $\mathrm{Ag^+}$ libres, ils sont presque tous sous la forme $\mathrm{Ag(ligand)^+}$.

Avec un très fort excès de ligand, le réactif limitant $\mathrm{Ag^+}$ est presque entièrement consommé : la transformation est quasi-totale.

COMPRENDRE
K ne dépend que de la température. Augmenter la quantité d'un réactif ne change pas K, mais rend Q_r plus petit que K : le système évolue dans le sens direct et le taux d'avancement final augmente.

Q13 En s'aidant de la figure 3, déterminer la couleur des solutions aqueuses contenant l'espèce $\mathrm{Ag(ligand)^+}$.

Données utiles $\lambda_{\max} = 516$ nm

L'espèce absorbe surtout autour de 516 nm, c'est-à-dire entre le cyan (500 nm) et le vert (530 nm).

La solution a la couleur complémentaire de la couleur absorbée, diamétralement opposée sur le cercle chromatique : le rouge est opposé au cyan, le magenta est opposé au vert.

La solution est d'une couleur comprise entre le rouge et le magenta (rouge-rose).

PIÈGE
Répondre « verte » : une solution n'a pas la couleur qu'elle absorbe, mais la couleur complémentaire, celle des radiations qu'elle laisse passer.

Q14 Calculer la quantité de matière en ions argent $n_{\mathrm{Ag},i}$ initialement introduite dans la solution.

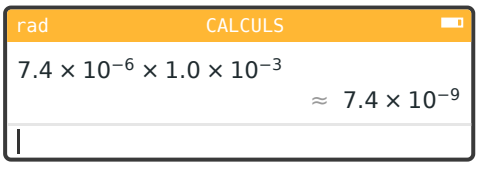
Données utiles $V_{\mathrm{Ag^+}} = 1{,}0$ mL ; $[\mathrm{Ag^+}] = 7{,}4 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$n_{\mathrm{Ag},i} = [\mathrm{Ag^+}] \times V_{\mathrm{Ag^+}}$$
$$n_{\mathrm{Ag},i} = 7{,}4 \times 10^{-6} \times 1{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n_{\mathrm{Ag},i} = 7{,}4 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Laisser le volume en mL : avec une concentration en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, il faut $V = 1{,}0 \times 10^{-3}$ L.

À LA CALCULATRICE



Q15 À l'aide de la figure 4, déterminer le volume $V_{\mathrm{tot},L}$ de solution de ligand versé pour que les ions argent aient réagi en quasi-totalité. Calculer la quantité de matière de ligand n_L à introduire.

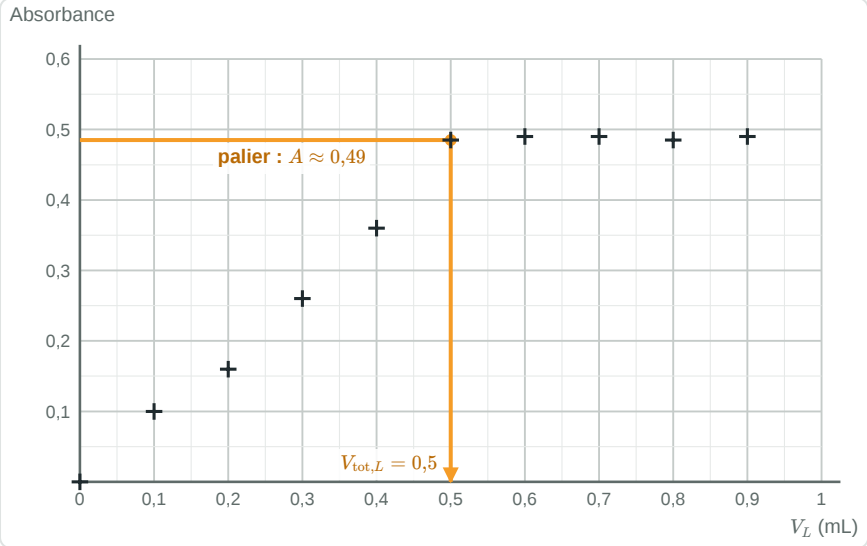
Données utiles $c_L = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Sur la figure 4, l'absorbance augmente avec V_L puis reste constante (environ 0,49) : il ne se forme plus de $\mathrm{Ag(ligand)^+}$. Le palier débute pour $V_{\mathrm{tot},L} = 0{,}5$ mL.

$$n_L = c_L \times V_{\mathrm{tot},L} = 1{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}5 \times 10^{-3}$$

$V_{\mathrm{tot},L} = 0{,}5$ mL et $n_L = 5 \times 10^{-7}$ mol

COMPRENDRE
L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée. Un palier signifie donc que la quantité de $\mathrm{Ag(ligand)^+}$ n'augmente plus : tous les ions $\mathrm{Ag^+}$ ont été consommés.



À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-3} \times 0.5 \times 10^{-3}$

$\approx 5 \times 10^{-7}$

Q15 · Figure 4 du sujet : le palier commence à $V_L = 0{,}5$ mL

Q16 Vérifier que le ligand est bien en large excès par rapport aux ions Ag^+ initialement introduits. Commenter ce résultat.

Données utiles $n_{\text{Ag},i} = 7{,}4 \times 10^{-9}$ mol (Q14) ; $n_L = 5 \times 10^{-7}$ mol (Q15)

D'après l'équation (1), un ion Ag^+ réagit avec une molécule de ligand. On compare donc directement les quantités introduites :

$$\frac{n_L}{n_{\text{Ag},i}} = \frac{5 \times 10^{-7}}{7{,}4 \times 10^{-9}} \approx 70$$

Le ligand est environ 70 fois plus abondant que les ions argent : il est en large excès et Ag^+ est le réactif limitant.

Commentaire : si la transformation était totale, $7{,}4 \times 10^{-9}$ mol de ligand suffiraient. Il en faut bien davantage parce que la réaction (1) est un équilibre : c'est l'excès de ligand qui la rend quasi-totale, en accord avec Q12.

$n_L \approx 70 \times n_{\text{Ag},i}$: le ligand est en large excès, condition pour que presque tous les ions Ag^+ réagissent.

PIÈGE

S'arrêter au calcul du rapport. « Commenter » rapporte des points : il faut relier l'excès au caractère équilibré de la réaction et à la question 12.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{5 \times 10^{-7}}{7.4 \times 10^{-9}}$

≈ 67.56757

Q17 En supposant la réaction totale et en utilisant la loi de Beer-Lambert, montrer que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration $c_{\text{Ag},i}$ en ions argent initialement en solution.

Loi de Beer-Lambert, Ag(ligand)^+ étant la seule espèce qui absorbe à 516 nm : $A = \varepsilon \times \ell \times [\text{Ag(ligand)}^+]$, avec ε le coefficient d'absorption molaire et ℓ l'épaisseur de solution traversée.

Bilan de matière, pour un avancement x :

- Ag^+ : $n_{\text{Ag},i}$ au départ, $n_{\text{Ag},i} - x$ en cours de réaction ;
- ligand : n_L au départ, $n_L - x$ en cours de réaction ;
- Ag(ligand)^+ : 0 au départ, x en cours de réaction.

Le ligand est en excès, Ag^+ est limitant. La réaction étant totale : $n_{\text{Ag},i} - x_{\max} = 0$, donc $n(\text{Ag(ligand)}^+)_f = x_{\max} = n_{\text{Ag},i}$.

En divisant par le volume V du mélange : $[\text{Ag(ligand)}^+]_f = \dfrac{n_{\text{Ag},i}}{V} = c_{\text{Ag},i}$.

$A = \varepsilon \times \ell \times c_{\text{Ag},i}$: A est proportionnelle à $c_{\text{Ag},i}$, avec le coefficient constant $\varepsilon \times \ell$.

COMPRENDRE

Si l'on appelle $c_{\text{Ag},i}$ la concentration de la solution d'argent avant mélange, il apparaît le facteur de dilution $\dfrac{V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Ag}^+} + V_L}$, constant à volumes fixés : la proportionnalité demeure.

MÉTHODE

Doser une espèce incolore par spectrophotométrie : la transformer totalement en une espèce colorée grâce à un réactif en excès. La concentration de l'espèce colorée est alors égale à celle de l'espèce cherchée.

Q18 Vérifier que la valeur maximale $c_{m,\max}$ de la concentration en masse en ions argent indiquée par les chercheurs est cohérente avec une limite expérimentale de la loi de Beer-Lambert.

Données utiles $A = 6{,}5 \times 10^4 \times c$ (c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $A_{\max} = 0{,}9$; $M(\text{Ag}) = 108\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c_{m,\max} = 1{,}5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Le spectrophotomètre ne mesure pas d'absorbance supérieure à $A_{\max} = 0{,}9$. La plus grande concentration en quantité de matière mesurable est donc :

$$c_{\max} = \frac{A_{\max}}{6{,}5 \times 10^4} = \frac{0{,}9}{6{,}5 \times 10^4} = 1{,}4 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

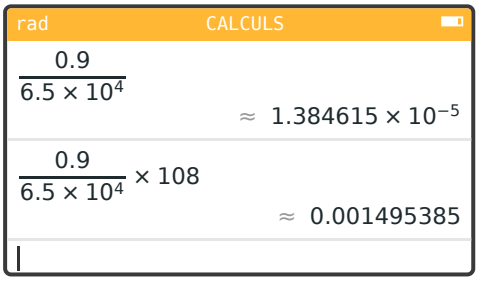
Concentration en masse correspondante : $c_m = c_{\max} \times M(\text{Ag})$

$$c_m = \frac{0{,}9}{6{,}5 \times 10^4} \times 108 = 1{,}5 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Conversion : $1\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{10^6\ \mu\text{g}}{10^3\ \text{mL}} = 10^3\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, donc $c_m = 1{,}5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

On trouve $c_m = 1{,}5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, égale à la valeur $c_{m,\max} = 1{,}5\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ annoncée : la limite haute correspond à la saturation du spectrophotomètre.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

La relation $A = 6{,}5 \times 10^4 \times c$ utilise une concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il faut passer par la masse molaire, puis convertir les $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (facteur 10^3).

COMPRENDRE

La loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions peu concentrées, dont l'absorbance reste dans le domaine de mesure de l'appareil. Au-delà, la proportionnalité entre A et c n'est plus garantie.