

Exercice 1 – Un emballage intelligent au rayon poissonnerie (9 points)

Q1. Étape 1 : transformation des réactifs

Étape 2 : séparation

Étapes 3 et 4 : Analyse du produit brut.

Q2. Le produit brut ne présente pas de tache à la même hauteur que celle du réactif rouge de phénol, donc ce rouge de phénol a été consommé.

D'autre part, une nouvelle tache apparaît pour le produit brut, donc un nouveau produit s'est formé.

Ces deux observations indiquent qu'il y a bien eu une transformation chimique.

Le produit synthétisé présente deux taches (enfin deux ellipses blanches...) donc le produit brut n'est pas pur.

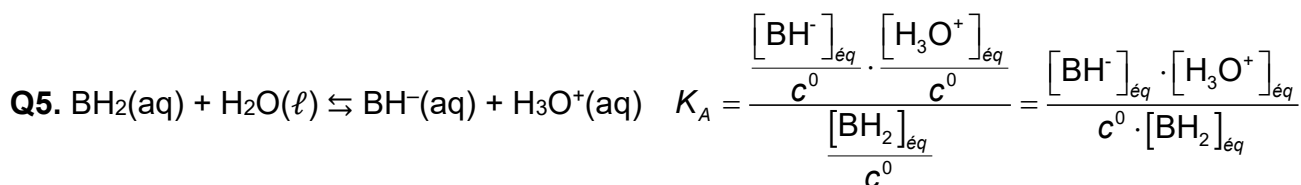
Il semble qu'il reste du perbromure de pyridinium puisqu'une des taches du produit se trouve à la même hauteur que le perbromure de pyridinium.

Q3. Les deux spectres présentent un maximum d'absorbance pour la même longueur d'onde, ce qui prouve que le produit brut contient du BBP.

Q4. Le produit brut est un solide. À l'aide d'un banc Kofler, on peut mesurer la température de fusion du produit brut, elle doit être égale à la valeur annoncée de 273°C.

Remarque : un banc Kofler mesure des températures de fusion jusqu'à environ 260°C.

On devrait plutôt utiliser la spectroscopie IR.



Q6. $K_A = \frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0 \cdot [\text{BH}_2]_{\text{éq}}}$

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0 \cdot [\text{BH}_2]_{\text{éq}}}\right) = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{éq}}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}\right)$$

$$\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{éq}}}\right) - \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}) \quad -\log(a \times b) = -\log(a) - \log(b)$$

$$\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{éq}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{BH}^-]_{\text{éq}}}{[\text{BH}_2]_{\text{éq}}}\right)$$

Q7. À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques, ils sont totalement consommés.

Q8. À l'équivalence, il se produit un saut de pH alors la dérivée $\frac{dpH}{dv}$ est maximale.

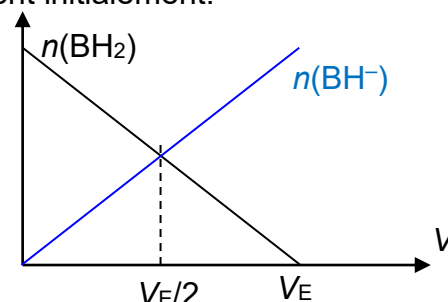
Graphiquement, on lit $V_E = 14,8$ mL.

Q9. Lorsque l'on a versé V_E alors on a atteint l'équivalence et on a consommé totalement BH_2 présent initialement.

Lorsque l'on a versé $\frac{V_E}{2}$, on a consommé la moitié de BH_2 présent initialement.

D'après l'équation de la réaction support du titrage, il se forme autant que BH^- que l'on consomme de BH_2 .

Ainsi à la demi-équivalence $n(BH_2)$ restant = $n(BH^-)$ formé.
Donc $[BH^-] = [BH_2]$.



Q10. $pH = pK_A + \log \left(\frac{[BH^-]_{\text{éq}}}{[BH_2]_{\text{éq}}} \right)$ avec $[BH^-]_{\text{éq}} = [BH_2]_{\text{éq}}$ alors $pH = pK_A + \log(1)$

donc $pH = pK_A$ pour $V = \frac{V_E}{2}$.

Sur la figure 1, on détermine graphiquement l'ordonnée du point d'abscisse $V = 14,8 / 2 = 7,4$ mL.

On lit $pK_A = 3,9$.

Q11. On calcule le z-score $z = \frac{|pK_A - pK_{A\text{réf}}|}{u(pK_A)}$

$$z = \frac{|3,9 - 4,1|}{0,3} = \frac{0,2}{0,3} = 0,7 < 2$$

Le pK_A expérimental ne s'écarte de la valeur théorique que de 0,7 fois l'incertitude. C'est peu, donc la valeur obtenue est compatible avec la valeur tabulée.

Q12. Le spectre d'absorbance de la figure 2 montre que l'absorbance est maximale pour $\lambda_{\text{max}} = 435$ nm.

Le BBP acide absorbe le violet, il paraît de la couleur complémentaire, diamétralement opposée au violet sur le cercle chromatique. Le BBP acide est bien de couleur jaune.

Q13. Déterminons la concentration C_{com} en quantité de la solution mère commerciale.

$$C_{\text{com}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{solution}} \cdot M_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{solution}} \cdot M_{\text{HCl}}}$$

Le titre massique est $t_m = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{solution}}}$ donc $m_{\text{HCl}} = t_m \cdot m_{\text{solution}}$

$$C_{\text{com}} = \frac{t_m \cdot m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}} \cdot M_{\text{HCl}}} \text{ comme } \rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \text{ alors } C_{\text{com}} = \frac{t_m \cdot \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{HCl}}}$$

$$\text{Enfin } d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} \text{ donc } \rho_{\text{solution}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}, \text{ soit finalement } C_{\text{com}} = \frac{t_m \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{HCl}}}$$

$$C_{com} = \frac{\frac{37}{100} \times 1,18 \times 1,0 \times 10^3}{36,5} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\frac{\frac{37}{100} \times 1,18 \times 1000}{36,5}$	$1.196164384\text{E}1$
---	------------------------

On veut fabriquer une solution fille diluée de pH = 2,0.

On considère que l'acide chlorhydrique est un acide fort donc $C = c^0 \cdot 10^{-\text{pH}}$.

$$C_{fille} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculons le volume de solution commerciale à prélever.

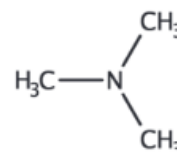
$$C_{com} \cdot V_{com} = C_{fille} \cdot V$$

$$V_{com} = \frac{C_{fille} \cdot V}{C_{com}}$$

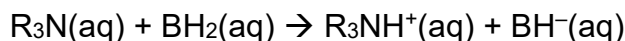
$$V_{com} = \frac{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 200,0 \text{ mL}}{12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,17 \text{ mL}$$

Ne disposant que de pipettes jaugées, il est impossible de préparer cette solution en une seule dilution.

Q14. La molécule B est la molécule de N,N-diméthylméthanamine.



Q15. Le BBP $\text{BH}_2(\text{aq})$ acide de couleur jaune réagit avec la base $\text{R}_3\text{N}(\text{aq})$.



Q16. BH^- appartient à deux couples acide/base, il est l'acide du couple $\text{BH}^-(\text{aq})/\text{B}^{2-}$ et la base du couple $\text{BH}_2(\text{aq})/\text{BH}^-(\text{aq})$, donc c'est une espèce amphotère.

Q17. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. La concentration en réactif limitant BH^- est alors divisée par deux.

Il faut attendre $t_{1/2} = 750 \text{ s} = 750/60 = 13 \text{ min}$ pour que $[\text{BH}^-] = [\text{BH}^-]_0 / 2$.

La disparition du BH^- bleu est relativement rapide.

La dégradation du poisson prend plusieurs jours pour que le BH_2 jaune soit transformé en BH^- bleu, mais il faut peu de temps pour que ce BH^- disparaisse et se décolore en se transformant en B^{2-} .

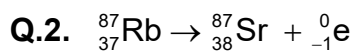
Ainsi la coloration bleue est éphémère. L'étiquette passera donc de jaune à incolore.

Ce changement de couleur n'est peut-être pas très visible pour le consommateur, il semble peu adapté pour un emballage intelligent.

Merci de nous signaler la présence d'éventuelles erreurs : labolycee@labolycee.org

Exercice 2- Datation d'une roche (6 points)

Q.1. Des noyaux isotopes possèdent le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent (ils appartiennent au même élément chimique).



Q.3. La particule émise étant un électron ${}^0_{-1}\text{e}$, il s'agit d'une radioactivité bêta moins (β^-).

Q.4. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la moitié d'une population de noyaux radioactifs se soit désintégrée.

Q.5. Au bout de n demi-vies : $N(n \cdot t_{1/2}) = \frac{N_0}{2^n}$.

D'après l'énoncé, $N_0 = 5,8 \times 10^{20}$ noyaux et $N_{\min} = 2,0 \times 10^9$ noyaux.

Il faut donc que $N(n \cdot t_{1/2}) = \frac{N_0}{2^n}$ soit supérieur ou égal à $N_{\min} = 2,0 \times 10^9$.

$$\frac{N_0}{2^n} = N_{\min} \text{ donc } \frac{N_0}{N_{\min}} = 2^n \text{ avec les valeurs } \frac{5,8 \times 10^{20}}{2,0 \times 10^9} = 2^n$$

D'après l'énoncé, $\frac{5,8 \times 10^{20}}{2,0 \times 10^9}$ est compris entre 2^{38} et 2^{39} donc $2^{38} < 2^n < 2^{39}$ donc le nombre maximal de demi-vies est 38.

Q.6. Pour un échantillon de 1 g de roche du site de Meymac, on peut dater le rubidium 87 jusqu'à 38 $t_{1/2}$ soit $38 \times 49,2 \times 10^9$ a, soit $1,9 \times 10^{12}$ a ce qui est largement supérieur à l'âge du site (plusieurs centaines de millions d'années soit 10^8 a en ordre de grandeur.)

Q.7. D'après l'énoncé, $N_{\text{Rb}}(t) = N_{\text{Rb}}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$

Donc $\frac{dN_{\text{Rb}}(t)}{dt} = -\lambda \cdot N_{\text{Rb}}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} = -\lambda \cdot N_{\text{Rb}}(t)$ ainsi l'expression proposée est bien solution de l'équation différentielle.

Q.8. $N_{\text{Rb}}(t) = N_{\text{Rb}}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ donc $N_{\text{Rb}}(t_f) = N_{\text{Rb}}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t_f} \Leftrightarrow \frac{N_{\text{Rb}}(t_f)}{N_{\text{Rb}}(0)} = e^{-\lambda \cdot t_f}$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{N_{\text{Rb}}(t_f)}{N_{\text{Rb}}(0)}\right) = \ln(e^{-\lambda \cdot t_f}) = -\lambda \cdot t_f \Leftrightarrow t_f = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{N_{\text{Rb}}(t_f)}{N_{\text{Rb}}(0)}\right) \Leftrightarrow t_f = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{N_{\min}}{N_{\text{Rb}}(0)}\right)$$

Q.9. $t_f = -\frac{1}{1,41 \times 10^{-11}} \times \ln\left(\frac{2,0 \times 10^9}{5,8 \times 10^{20}}\right) = 1,9 \times 10^{12}$ a (car λ donné en a^{-1})

On retrouve la valeur trouvée en Q.6.

$$-\frac{1}{1.41\text{E-}11} * \ln\left(\frac{2\text{E}9}{5.8\text{E}20}\right) = 1.87185438\text{E}12$$

Q.10. Vu que pour un noyau de rubidium 87 qui se désintègre, un noyau de strontium 87 se forme : $N_{\text{Rb}}(0) = N_{\text{Sr formé}}(t) + N_{\text{Rb}}(t)$ ou $N_{\text{Sr formé}}(t) = N_{\text{Rb}}(0) - N_{\text{Rb}}(t)$

Analogie : le nombre de trognons de pommes dans la poubelle est égal à la différence entre le nombre de pommes initial et le nombre de pommes restant.

Q.11. $N_{\text{Sr formé}} = N_{\text{Rb}}(0) - N_{\text{Rb}}(t)$ or $N_{\text{Rb}}(t) = N_{\text{Rb}}(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \Leftrightarrow N_{\text{Rb}}(0) = \frac{N_{\text{Rb}}(t)}{e^{-\lambda \cdot t}} = N_{\text{Rb}}(t) \cdot e^{\lambda \cdot t}$

donc $N_{\text{Sr formé}} = N_{\text{Rb}}(t) \cdot e^{\lambda \cdot t} - N_{\text{Rb}}(t) = N_{\text{Rb}}(t) \cdot (e^{\lambda \cdot t} - 1)$ CQFD

Q.12. $\frac{N_{\text{Sr}}(t)}{N_{\text{réf}}} = \frac{N_{\text{Sr}}(0)}{N_{\text{réf}}} + (e^{\lambda \cdot t} - 1) \cdot \frac{N_{\text{Rb}}(t)}{N_{\text{réf}}}$

$$y = b + (e^{\lambda \cdot t} - 1) \cdot x$$

$$y = 0,7105 + 0,0042 \cdot x$$

Par identification entre la modélisation et l'équation 3 :

$$e^{\lambda \cdot t} - 1 = 0,0042 \Leftrightarrow e^{\lambda \cdot t} = 1,0042 \Leftrightarrow \lambda \cdot t = \ln(1,0042) \Leftrightarrow t = \frac{\ln(1,0042)}{\lambda}$$

Donc $t_{\text{roche}} = \frac{\ln(1,0042)}{1,41 \times 10^{-11}} = 2,97 \times 10^8 \text{ a}$ (ce qui est cohérent avec « plusieurs centaines de millions d'années »).

Merci de nous signaler la présence d'éventuelles erreurs à labolycee@labolycee.org

Exercice 3 – Viscosimètre à chute de bille (5 points)

Q1. D'après la formule de la force de frottement $\vec{f} = -\alpha \cdot \eta_c \cdot v \cdot \vec{k}$,

alors la norme de cette force est $f = \alpha \cdot \eta_c \cdot v$

$$\text{donc } \eta_c = \frac{f}{\alpha \cdot v},$$

de plus il est indiqué que α s'exprime en m.

$$\text{ainsi en remplaçant par les unités alors } \frac{N}{m \cdot m \cdot s^{-1}} = \frac{N}{m^2 \cdot s^{-1}} = N \cdot m^{-2} \cdot s$$

On retrouve bien les unités indiquées.

Q2. La force de frottement a pour expression $f = \alpha \cdot \eta_c \cdot v$ avec α et η constantes positives, donc si la vitesse augmente alors la valeur de la force de frottement augmente.

Q3. Lorsque la vitesse limite est atteinte alors le mouvement est rectiligne et uniforme : $\vec{v} = \vec{Cte}$
D'après la réciproque du principe d'inertie, si $\vec{v} = \vec{Cte}$ alors les forces se compensent $\sum \vec{F}_{ext.} = \vec{0}$,
soit $\vec{P}_A + \vec{f} + \vec{P} = \vec{0}$.

D'après $\vec{f} = -\alpha \cdot \eta_c \cdot v \cdot \vec{k}$ alors la force de frottement est de sens opposé au vecteur unitaire $\vec{k}$,
donc elle est orientée vers le haut.

D'après $\vec{P}_A = -\rho_h \cdot V_b \cdot g \cdot \vec{k}$, poussée d'Archimède est également orientée vers le haut.

Par projection suivant l'axe Oz orienté vers le bas : $P_{Az} + f_z + P_z = 0$
 $-P_A - f + P = 0$
 $P = P_A + f$

Remarque : Sans calcul, on ne peut pas savoir les longueurs relatives de f et P_A .

Q4. $P = P_A + f$
 $m \cdot g = \rho_h \cdot V_b \cdot g + \alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim}$

On a $\rho_b = \frac{m}{V_b}$ donc $m = \rho_b \cdot V_b$ alors $\rho_b \cdot V_b \cdot g = \rho_h \cdot V_b \cdot g + \alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim}$

$$\alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim} = \rho_b \cdot V_b \cdot g - \rho_h \cdot V_b \cdot g$$

$$\alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim} = g \cdot V_b \cdot (\rho_b - \rho_h)$$

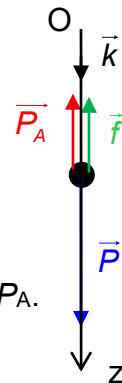
Avec $V_b = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ alors $\alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho_b - \rho_h)}{3}$

$$\frac{4 \cdot \pi \cdot (0.993 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 9.81 \cdot (1060 - 831)}{3 \cdot 5.37 \cdot 10^{-3} \cdot 1.92 \cdot 10^{-2}} = 8.936456179 \cdot 10^{-2}$$

Q5. $\alpha \cdot \eta_c \cdot v_{lim} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho_b - \rho_h)}{3}$ donc $\eta_c = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho_b - \rho_h)}{3 \cdot v_{lim} \cdot \alpha}$

$$\eta_c = \frac{4 \cdot \pi \cdot (0.993 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 9.81 \cdot (1.06 \cdot 10^3 - 0.831 \cdot 10^3)}{3 \cdot 5.37 \cdot 10^{-3} \cdot 1.92 \cdot 10^{-2}} = 8.9 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s} = 0.089 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$$

Remarque chiffres significatifs : Pour les soustractions et additions, on arrondit en fonction des décimales. Le résultat de $1.06 \cdot 10^3 - 0.831 \cdot 10^3 = 10.6 \cdot 10^2 - 8.31 \cdot 10^2 = (10.6 - 8.31) \cdot 10^2 = 2.3 \cdot 10^2$ ne comporte que deux chiffres significatifs et limite donc la précision sur la viscosité.



Q6. On calcule le z-score $z = \frac{|\eta_C - \eta_{réf}|}{u(\eta_C)}$

$$z = \frac{|0,089 - 0,093|}{0,003} = 1,3 < 2$$

0.089-0.093	-4E-3
Rep/0.003	-1.333333333E0

La valeur obtenue expérimentalement ne s'écarte de la valeur théorique que d'une fois l'incertitude de mesure, ce qui est peu et valide la valeur expérimentale.

Q7. Système {bille} de masse m

Référentiel terrestre supposé galiléen

D'après la deuxième loi de Newton : $\vec{P}_A + \vec{f} + \vec{P} = m \cdot \vec{a}$

$$-\rho_h \cdot V_b \cdot \vec{g} \cdot \vec{k} - \alpha \cdot \eta_C \cdot \vec{v} \cdot \vec{k} + m \cdot \vec{g} \cdot \vec{k} = m \cdot \vec{a} \cdot \vec{k}$$

Par projection suivant l'axe Oz : $-\rho_h \cdot V_b \cdot g - \alpha \cdot \eta_C \cdot v + m \cdot g = m \cdot a$

$$-\alpha \cdot \eta_C \cdot v + g \cdot (m - \rho_h \cdot V_b) = m \cdot a$$

$$a = -\frac{\alpha \cdot \eta_C}{m} \cdot v + g \cdot \frac{(m - \rho_h \cdot V_b)}{m}$$

$$a = -\frac{\alpha \cdot \eta_C}{m} \cdot v + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h \cdot V_b}{m}\right)$$

Q8. $a = \frac{dv}{dt}$ et on remplace $m = \rho_b \cdot V_b$

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\alpha \cdot \eta_C}{\rho_b \cdot V_b} \cdot v + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h \cdot V_b}{\rho_b \cdot V_b}\right)$$

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\alpha \cdot \eta_C}{\rho_b \cdot V_b} \cdot v + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_b}\right)$$

Avec $V_b = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ alors $\frac{dv}{dt} = -\frac{\alpha \cdot \eta_C}{\rho_b \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} \cdot v + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_b}\right)$

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{3\alpha \cdot \eta_C}{\rho_b \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^3} \cdot v + g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_b}\right)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{3\alpha \cdot \eta_C}{4 \cdot \rho_b \cdot \pi \cdot r^3} \cdot v = g \cdot \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_b}\right)$$

Q9. $\tau = \frac{4 \cdot \rho_b \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot \alpha \cdot \eta_C}$

$$\tau = \frac{4 \times 1,06 \times 10^3 \times \pi \times (0,993 \times 10^{-3})^3}{3 \times 1,92 \times 10^{-2} \times 0,093} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$\frac{4 \times 1060 \times \pi \times 0.993E-3^3}{3 \times 1.92E-2 \times 0.093}$
2.434770565E-3

Si l'on fait l'hypothèse que la bille se déplace durant tout son mouvement avec une vitesse égale à la vitesse limite alors il lui faut une durée $\Delta t = \frac{H}{v_{lim}}$ pour parcourir toute la hauteur du tube.

$$\Delta t = \frac{0,15}{5,37 \times 10^{-3}} = 28 \text{ s}$$

0.15/5.37E-3
2.793296089E1

On sait que le régime permanent où $v = v_{lim}$ est atteint au bout d'une durée égale à 5τ , soit $5 \times 2,4 \times 10^{-3} \text{ s} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ s}$.

Cette durée pour atteindre le régime permanent est très courte par rapport à la durée totale du parcours, donc il est correct de faire l'hypothèse proposée.

Autre méthode possible :

Le mouvement de la bille est constitué de deux phases : une phase transitoire et une phase stationnaire (vitesse limite atteinte).

La vitesse de la bille est inférieure à la vitesse limite pendant toute la phase transitoire.

Supposons que pendant la phase transitoire sa vitesse soit égale à la vitesse limite on peut alors déterminer la distance que la bille parcourait pendant cette phase.

Soit $d = v_{\text{lim}} \times 5\tau$

$d = 5,37 \times 5 \times 2,4 \times 10^{-3} \text{ m} = \mathbf{0,064 \text{ mm}}$.

Cette distance est supérieure à la distance réellement parcourue par la bille pendant cette phase puisque sa vitesse est inférieure à v_{lim} .

Or on constate que cette distance est très très inférieure aux 15 cm de hauteur du tube.

On peut donc conclure que la vitesse de la bille est pratiquement égale à v_{lim} sur toute la hauteur du tube.

Merci de nous signaler la présence d'éventuelles erreurs à labolycee@labolycee.org