

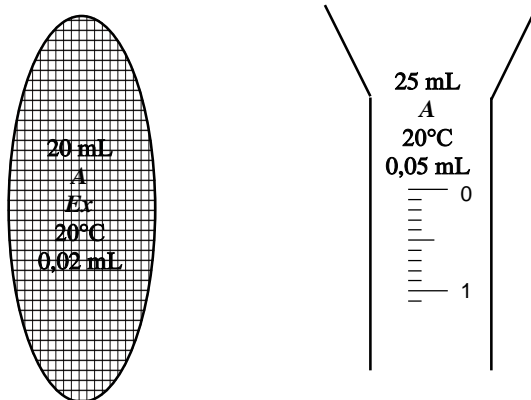
DST n°1

☞ Pour chaque réponse, il est attendu 1) une réponse littérale puis 2) l'application numérique avec une attention particulière pour les chiffres significatifs et les unités

Physique - Chimie
Dosage rédox et Incertitude

On réalise un dosage rédox d'une solution de sel de Mohr comportant l'ion fer(II) –concentration molaire C_1 inconnue - par une solution de permanganate de potassium

Pour cela, on dispose d'une pipette jaugée et d'une burette présentant les caractéristiques suivantes :



On prélève à la pipette jaugée une prise d'essai de solution de sel de Mohr que l'on dose par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces redox conjuguées de l'ion fer (II) et de l'ion permanganate sont respectivement l'ion fer(III) et l'ion manganèse (II)

1° Écrire les demi-équations rédox puis écrire l'équation de la réaction de dosage.

2° A l'équivalence, on appelle V_{2E} , le volume de solution de permanganate versé (*indice 1 pour les espèces relatives à l'élément fer et indice 2 pour les espèces relatives à l'élément manganèse*)

- a) Comment l'équivalence sera-t-elle mise en évidence ?
- b) Etablir la relation à l'équivalence entre les concentrations molaires et les volumes concernés (*vous pouvez vous aider d'un tableau descriptif du système mais ce n'est pas une obligation sous réserve que les explications soient claires*)

Pour l'exploitation du dosage, on opère de deux façons : soit de façon individuelle – résultat d'un seul binôme - soit en mettant l'ensemble des résultats en commun, ce qui permet une étude statistique.

3° Exprimer sous la forme $X = X_e \pm U(X)$ d'une part le volume V_1 et d'autre par la concentration C_2 en détaillant le raisonnement et les calculs intermédiaires nécessaires.

- A. **Dosage individuel** Un binôme détermine comme volume équivalent $V_{2E} = 16,4 \text{ mL}$
 - a) Exprimer la valeur du volume équivalent sous la forme $V_{2E} = V \pm U(V)$ en détaillant les calculs permettant d'estimer $U(V)$
 - b) Calculer la valeur de C_1 la concentration molaire de la solution inconnue
 - c) Etablir la relation entre $U(C_1)$ et $U(C_2)$, $U(V_1)$ et $U(V_{2E})$.
 - d) Calculer $U(C_1)$ et en déduire l'expression définitive de la valeur de C_1 sous la forme $C_1 = C \pm U(C)$.

B. Dosage collectif Le dosage fait par les 8 binômes du groupe donne le tableau de résultats suivant

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
V_{2E} / mL	16,4	16,2	16,3	16,6	16,5	16,7	16,4	16,2

Reprendre les questions a) et d) du « **Dosage individuel** » dans cette nouvelle approche.

Annexe sur la mesure et son traitement statistique

Estimation des incertitudes:

- incertitude-type u_i due au manque de fidélité de la mesure:

- une mesure unique avec un instrument gradué: $u_i = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$ (loi uniforme ou d' équiprobabilité)

- n mesures: $u_i = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ (ou $\frac{s}{\sqrt{n}}$)

avec σ_{n-1} (ou s): écart-type échantillon des n valeurs. - incertitude-type u_j due au manque de justesse de la mesure:

ne peut être évaluée que si le fabricant indique la classe α (ou tolérance t) de l'appareil : $u_j = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$. (ou $\frac{t}{\sqrt{3}}$)

- l'incertitude-type u sur le mesurage est donné par la relation: $u = \sqrt{u_i^2 + u_j^2}$

- incertitude-type élargie U avec un niveau de confiance de X %: $U = k \times u$ (k : facteur d'élargissement dépend du niveau de confiance choisi). Avec un niveau de confiance de 95 %:

- dans la majeure partie des cas, on peut appliquer $k = 2$ (ce qui suppose une loi gaussienne)

On admettra qu' avec une burette, on fait deux erreurs de lecture.

Calcul d'incertitude sur une grandeur calculée (connaissant les incertitudes sur les opérands)

Il convient alors de prendre en compte la nature de l'opération effectuée sur les données : celle-ci modifie la façon avec laquelle les incertitudes se propagent.

Nous envisageons ci-dessous les opérations les plus courantes rencontrées au niveau du lycée.

Soient les symboles suivants :

x ; , le résultat du calcul permettant de calculer la grandeur X qui est une fonction des paramètres a , b etc

a , b & c ; les paramètres permettant de calculer x (a , b et c doivent être des **grandeurs indépendantes**)

s_x ; l'écart type sur x

s_a , s_b & s_c ; les écart types sur les paramètres a , b et c .

Opération	Calcul de l'incertitude
$x = a + b - c$	$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
$x = a \times b / c$	$s_x = x \cdot \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
La puissance (en admettant qu'il n'y a pas d'incertitude sur le degré b) $x = a^b$	$s_x = x \cdot b \cdot \frac{s_a}{a}$
Le logarithme a) de base e : $x = \text{Ln } a$ b) de base 10 : $x = \log_{10} a$	$s_x = \frac{s_a}{a}$ $s_x = 1/\text{Ln}(10) \times \frac{s_a}{a}$
L'exponentielle a) de base e : $x = e^a$ b) de base 10 $x = 10^a$	$s_x = x \cdot s_a$ $s_x = \text{Ln}(10) \cdot x \cdot s_a$

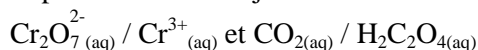
Chimie
Cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction

On prépare au laboratoire les solutions suivantes :

- une solution acidifiée de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ de concentration $c_1 = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- une solution d'acide éthanedioïque (acide oxalique) $H_2C_2O_4$ de concentration $c_2 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie l'évolution en fonction du temps d'un mélange obtenu à partir de $V_2 = 50,0 \text{ cm}^3$ de solution d'acide éthanedioïque et de $V_1 = 50,0 \text{ cm}^3$ de solution de dichromate de potassium.

1° Les couples rédox mis en jeu sont :



Écrire les demi-équations rédox puis écrire l'équation de la réaction.

2° a) Calculer les quantités de matière initiale d'ion dichromate et d'acide éthanedioïque.

b) Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (feuille annexe) et donner la valeur de l'avancement maximal.

La température étant maintenue constante à 10°C , on suit par titrages l'évolution temporelle de la concentration molaire en ions $Cr^{3+}_{(aq)}$ formés au cours de la transformation.

La courbe d'évolution en fonction du temps est donnée en annexe.

3° a) Calculer la limite théorique vers laquelle tend la concentration molaire en ions $Cr^{3+}_{(aq)}$.

b) Vérifier que la valeur obtenue correspond graphiquement.

4° Après avoir rappelé la définition de $t_{1/2}$, déterminer graphiquement la valeur de cette grandeur dans la situation expérimentale étudiée.

5°. Vitesse de réaction

a) Définir la vitesse de réaction.

b) Exprimer cette vitesse en fonction de $[Cr^{3+}_{(aq)}]$.

c) Déterminer graphiquement cette vitesse à l'instant $t = 50 \text{ s}$.

d) Comment évolue la vitesse de réaction au cours du temps ?

6° La même réaction a été étudiée dans des conditions différentes :

- à température de 24°C en utilisant les mêmes concentrations des solutions.
- à température de 10°C en diminuant la concentration d'un des deux réactifs, mais on souhaite obtenir le même état final.. Préciser le réactif sur lequel il faut intervenir.

Compléter la figure (1) en donnant l'allure des courbes obtenues, dans les deux situations ci-dessus. (*Bien légender afin que la réponse soit claire et sans ambiguïté*)

A rendre avec la copie

Tableau descriptif de l'évolution du système

Équation chimique		
État du système	Avancement	Quantités de matière / <i>mmol</i>
État initial : t = 0	x = 0	
t	x	
État final t _∞	x _{final}	

