**NOM :** _____

**Prénom :** _____

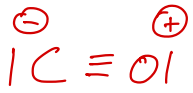
**Lycée :** _____

# Problème I : Autour le dioxyde de carbone

| 1a | 1b | 1c | 1d | 1e | 1f | 1g | 1h | Total Problème I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 7 | 24 |
| | | | | | | | | |

Les industries de l'alimentation et des boissons utilisent beaucoup de dioxyde de carbone. Durant l'été 2018, une pénurie mondiale a conduit les supermarchés à limiter les livraisons de produits surgelés et à rationner la bière. Cette situation est ironique compte tenu de l'augmentation documentée des niveaux de $CO_2$ atmosphérique.

a) Dresser les structures de Lewis du CO et du $CO_2$.



(2)



(1)

b) Calculez la différence d'état d'oxydation entre les carbones du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone.

2 (2)

Le chimiste anglais William Henry a étudié les équilibres lorsqu'un gaz se dissout dans un liquide. Il a proposé que la concentration d'un gaz dissous dans un liquide soit proportionnelle à la pression partielle du gaz dans la phase gazeuse. Le facteur de proportionnalité est appelé la constante de la loi de Henry. La constante de la loi de Henry pour le $CO_2$ est de $3{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$. Les récipients scellés de boissons gazeuses contiennent du $CO_2$ dissous. Ce $CO_2$ dissous est en équilibre avec une petite quantité de $CO_2$ gazeux dans le haut du récipient.

c) La pression partielle du gaz $CO_2$ dans une canette de boisson gazeuse de 250 $cm^3$ est de 3,0 atm à 25 °C. Quelle est la concentration de $CO_2$ dans la boisson gazeuse?

$c = 3\ \text{atm} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} = 0{,}099\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2)

d) Quelle masse de $CO_2$ est dissoute dans une canette de 250 $cm^3$ de boisson gazeuse?

$m = c \cdot V \cdot M = 0{,}099\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0{,}25\ \text{L} \cdot 44\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= 1{,}089\ \text{g}$ (2)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

e) Si la canette ne contenait que la masse de $CO_2$ calculée dans la partie (d) sous forme de gaz, calculez la pression dans la canette lorsqu'elle est stockée à 25 °C.

$n = 2{,}475 \cdot 10^{-2}$ mol

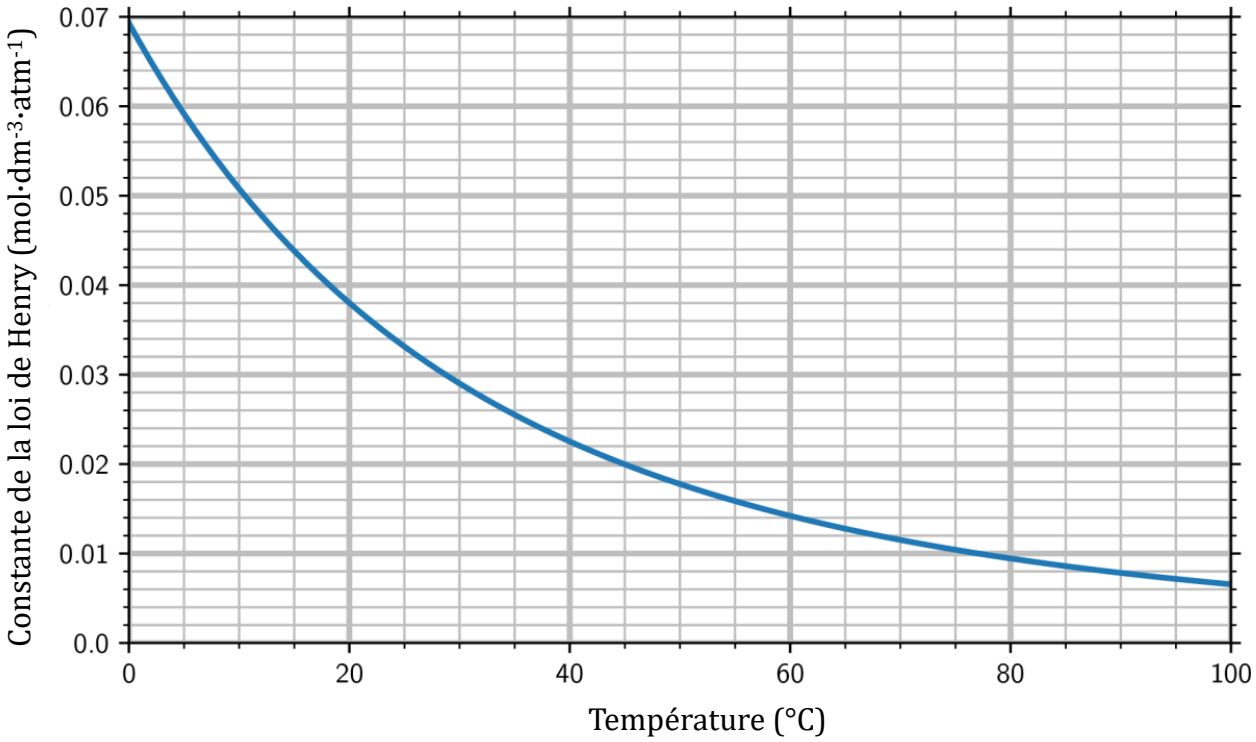
$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2{,}475 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot 8{,}31\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298\ \text{K}}{250 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3}$

$= 2{,}45 \cdot 10^{5}$ Pa (3)

f) Dans quelles conditions le gaz $CO_2$ serait-il le plus soluble dans l'eau ? Cochez la bonne option dans le livret de réponses :

- [x] haute pression et basse température (2)
- [ ] haute pression et haute température
- [ ] basse pression et basse température
- [ ] basse pression et haute température

g) La pression maximale que peut supporter une canette de boisson gazeuse est de 7 atm. À l'aide du graphique ci-dessous, déterminez la température maximale à laquelle une boîte peut être stockée en toute sécurité.




~ 60 °C (3)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

L'une des méthodes de fabrication industrielle du $CO_2$ est le procédé Haber-Bosch.

Étape 1: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2$
Étape 2: $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$
Étape 3: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

L'ammoniac (le produit de l'étape 2) est largement utilisé pour produire des engrais. La production d'engrais est souvent arrêtée pendant l'été. Combiné à l'augmentation de la demande de boissons gazeuses pendant l'été chaud de l'année 2018, l'arrêt de la production d'engrais a contribué à la pénurie de $CO_2$. Dans l'étape 3, on a laissé un mélange initial de 40 moles de CO, 20 moles de $H_2$ et 20 moles de $CO_2$ en contact avec 40 moles de vapeur atteindre l'équilibre dans un réacteur à 1100 K. A 1100 K, cette réaction a un $K_p$ de 0,64.

h) Calculez le nombre de moles de chaque gaz quittant le réacteur après l'équilibrage.

| | $CO$ | + | $H_2O$ | $\rightleftharpoons$ | $CO_2$ | + | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_0$ : | 40 mol | | 40 mol | | 20 mol | | 20 mol |
| $n_{éq}$ : | $40 - x$ | | $40 - x$ | | $20 + x$ | | $20 + x$ |

$$K_p = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 0,64$$

$$\Leftrightarrow \quad 0,64 = \frac{(20 + x)^2}{(40 - x)^2} \qquad (2)$$

$$\Leftrightarrow \quad 0,36\,x^2 + 31,2x - 624 = 0 \qquad (2)$$

$$\Leftrightarrow \quad x = 6,67 \text{ mol} \quad \text{ou} \quad x = -260 \text{ mol}$$

(1)

$$\Rightarrow \quad n_{éq}(CO) = n_{éq}(H_2O) = 33,33 \text{ mol} \qquad (1)$$

$$n_{éq}(CO_2) = n_{éq}(H_2) = 26,66 \text{ mol} \qquad (1)$$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

**NOM :** _____

**Prénom :** _____

**Lycée :** _____

# Problème II : Métaux précieux et alliages

| 2a | 2b | 2c | 2d | 2e | Total Problème II |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 3 | 10 | 2 | 3 | 21 |
| | | | | | |

Les métaux d'or, d'argent et de cuivre, ainsi que le roentgenium, forment le groupe 11 du tableau périodique, dans lequel les éléments ont une sous-couche fermée en d.

a) Pour l'or, l'argent et le cuivre, spécifiez la configuration électronique.
Remarque: Les couches entièrement occupées peuvent être abrégées avec la configuration électronique du gaz noble respectif.

Au : $[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^{1}$ (1)

Ag : $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^{1}$ (1)

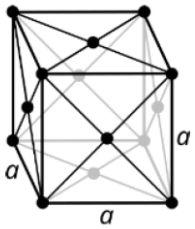
Cu : $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^{1}$ (1)

L'homologue plus lourd, le roentgenium, a été produit pour la première fois en 1994 à Darmstadt. Dans un accélérateur de particules, du bismuth (Bi est un élément pur) a été bombardé avec des atomes d'un autre élément. La fusion nucléaire a produit quelques atomes de roentgenium-272, ainsi que le même nombre de neutrons.

b) Etablir une équation de la réaction nucléaire en utilisant tous les numéros d'ordre et de masse.

$^{64}_{28}Ni + {}^{209}_{83}Bi \longrightarrow {}^{272}_{111}Rg + {}^{1}_{0}n$ (3)

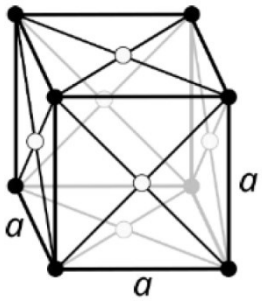
Dans les conditions standard, il se produit dans les trois métaux de la monnaie un empilement cubique le plus dense avec la cellule élémentaire à faces centrées, illustré ci-contre.




| | Rayon atomique (pm) | a (pm) | $\rho$ (kg · m$^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| **Or** | 144 | 407 | 19400 |
| **Argent** | 145 | 409 | 10490 |
| **Cuivre** | 128 | 362 | 8960 |

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

En raison des rayons atomiques très similaires, l'or et l'argent forment des solutions solides dans chaque rapport, dans lequel les atomes sont arrangés statistiquement. L'or et le cuivre se mélangent également dans n'importe quel rapport, produisant entre-autres la superstructure ordonnées $AuCu_3$, représentée ci-contre.




c) Calculer la densité de la superstructure $AuCu_3$ en supposant un contact direct des atomes dans la mesure du possible.
On donne : diagonale de surface d'un cube $d_f = \sqrt{2} \cdot a$

$d_f = 2 \cdot r_{Au} + 2 \cdot r_{Cu}$

$= 2 \cdot 144\ pm + 2 \cdot 128\ pm = 544\ pm$ (2)

$d_f = \sqrt{2} \cdot a \quad c \Rightarrow \quad a = \frac{d_f}{\sqrt{2}} = 384{,}67\ pm$

$= 3{,}85 \cdot 10^{-10}\ m$ (2)

$V = a^3 = 5{,}69 \cdot 10^{-29}\ m^3$ (1)

$m = \frac{3 \cdot m(Cu) + 1 \cdot m(Au)}{N_A}$ (2)

$= \frac{3 \cdot 63{,}55\ g \cdot mol^{-1} + 196{,}97\ g \cdot mol^{-1}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}}$

$= 6{,}44 \cdot 10^{-25}\ kg$ (1)

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{6{,}44 \cdot 10^{-25}\ kg}{5{,}69 \cdot 10^{-29}\ m^3}$

$= 1{,}13 \cdot 10^{4}\ kg \cdot m^{-3}$ (2)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

La teneur en cuivre d'un échantillon de bronze ou de laiton peut être déterminée électrogravimétriquement. Un échantillon de laiton d'une masse de 1,857 g a d'abord été dissous dans de l'acide nitrique concentré, puis dilué avec de l'eau pour obtenir un volume total de 200,0 mL.

d) Expliquez pourquoi la première étape doit nécessairement être effectuée sous la hotte.

libération d'oxydes d'azote très toxiques (2)

Pour la détermination électrogravimétrique, une partie aliquote de 20,00 mL de la solution échantillon est électrolysée. Comme cathode, on utilise une électrode de platine de masse 9,8354 g, dont la masse augmente à 9,9266 g pendant l'électrolyse et reste constante par la suite.

e) Calculer la teneur en cuivre de l'échantillon.

$m(Cu) = 9,9266\ g - 9,8354\ g$

$= 0,0912\ g\ /\ 20\ mL$

$= 0,912\ g\ /\ 200\ mL$ (2)

$w = \frac{0,912\ g}{1,857\ g} = 0,4911 = 49,11\ \%$ (1)

**NOM :** _____

**Prénom :** _____

**Lycée :** _____

# Problème III : *Curiosity*

| 3a | 3b | 3c | 3d | 3e | 3f | 3g | 3h | Total Problème III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 6 | 4 | 2 | 7 | 2 | 1 | 3 | 27 |
| | | | | | | | | |

L'atterrissage du rover Curiosity sur Mars en août 2012 a été réalisé à l'aide de propulseurs à base d'hydrazine. L'hydrazine, $N_2H_4$, est une substance très appréciée par la NASA car celle-elle ne produit pas de dioxyde de carbone.

L'hydrazine est passée sur un catalyseur approprié et elle se décompose en un mélange gazeux et chaud qui fournit une force de poussée. L'ammoniac peut être formé en tant qu'intermédiaire lors de la décomposition.

a) Ecrire l'équation bilan équilibrée de la réaction de décomposition de l'hydrazine en ammoniac et diazote gazeux.

$3\ N_2H_4 \longrightarrow 4\ NH_3 + N_2$ (2)

L'hydrazine peut être obtenu grâce à une réaction entre l'ammoniac et le peroxyde d'hydrogène :

$$2\ NH_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow N_2H_4(l) + 2\ H_2O(l) \quad | \Delta_r H° = -241{,}0\ kJ$$

b) Déterminer l'enthalpie de décomposition de l'hydrazine. On donne les enthalpies standard de formation suivantes :

$\Delta_f H°(NH_3) = -46{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f H°(H_2O_2) = -187{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f H°(H_2O) = -285{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H = -2\ mol \cdot (-46{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \cdot (-187{,}8\ kJ \cdot mol^{-1})$
$+ 1\ mol \cdot \Delta_f H°(N_2H_4) + 2\ mol \cdot (-285{,}8\ kJ \cdot mol^{-1})$ (1)

$\Leftrightarrow 1\ mol \cdot \Delta_f H°(N_2H_4) = -241{,}0\ kJ - 92{,}2\ kJ - 187{,}8\ kJ + 571{,}6\ kJ$

$\Leftrightarrow \Delta_f H°(N_2H_4) = 50{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$ (2)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

$\Delta_r H_{décomposition} = -3\ mol \cdot 50,6\ kJ \cdot mol^{-1} + 4\ mol \cdot (-46,1\ kJ \cdot mol^{-1})$

$= -336,2\ kJ$ (3)

Le Messerschmitt Me 163 était le premier avion de chasse à propulsion-fusée. Il fût alimenté par la réaction entre un mélange d'hydrazine et de méthanol, appelé « C-Stoff », et du peroxyde d'hydrogène, « T-Stoff ».

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'hydrazine selon l'équation chimique suivante :

$N_2H_4(l) + 2\ H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4\ H_2O\ (l)$

c) Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote et de l'oxygène dans chacune des molécules intervenant dans cette équation.

$\overset{-2}{N_2H_4}$ $\quad \overset{0}{N_2}$ $\quad 4\times$ (1)

$\overset{-1}{H_2O_2}$ $\quad \overset{-2}{H_2O}$

d) Le peroxyde d'hydrogène oxyde le méthanol en dioxyde de carbone et en eau. Écrire une équation équilibrée pour cette réaction.

$3\ H_2O_2 + CH_3OH \longrightarrow CO_2 + 5\ H_2O$ (2)

e) Un avion de chasse peut transporter 225 litres d'hydrazine et 862 litres de méthanol. Calculer l'énergie thermique dégagée dans des conditions standard pour la combustion de cette quantité de carburant en utilisant les valeurs d'enthalpie et les densités standard ci-dessous. On suppose que l'hydrazine et le méthanol soient complètement brûlés.

$\Delta_C H°(N_2H_4) = -622.2\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\quad \rho(N_2H_4) = 1{,}021\ g \cdot cm^{-3}$

$\Delta_C H°(CH_3OH) = -726.0\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\quad \rho(CH_3OH) = 0{,}7918\ g \cdot cm^{-3}$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

$m(N_2H_4) = 1{,}021\ kg \cdot L^{-1} \cdot 225\ L = 229{,}725\ kg$ (1)

$n(N_2H_4) = 7{,}18 \cdot 10^3\ mol$ (1)

$Q = 7{,}18 \cdot 10^3\ mol \cdot (-622{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}) = -4{,}47 \cdot 10^6\ kJ$ (1)

$m(CH_3OH) = 0{,}7918\ kg \cdot L^{-1} \cdot 862\ L = 682{,}5316\ kg$ (1)

$n(CH_3OH) = 2{,}13 \cdot 10^4\ mol$ (1)

$Q = 2{,}13 \cdot 10^4\ mol \cdot (-726{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}) = -1{,}55 \cdot 10^7\ kJ$ (1)

$\Sigma Q \approx -2 \cdot 10^7\ kJ$ (1)

Dans les carburants de fusées, l'hydrazine est souvent mélangée au tétroxyde de diazote, $N_2O_4$, pour former un mélange hypergolique, c'est-à-dire que les réactifs s'enflamment spontanément au contact. La NASA a déjà utilisé le $N_2H_4$ / $N_2O_4$ dans de nombreux véhicules spatiaux et il pourrait se retrouver dans le carburant des voitures dans le futur.

f) Les réactions ayant lieu dans les fusées produisent des produits chimiquement stables (réaction exothermique) à l'état gazeux (qui fournissent une poussée). Trouver les produits de réaction formés lors de la réaction entre $N_2H_4$ et $N_2O_4$.

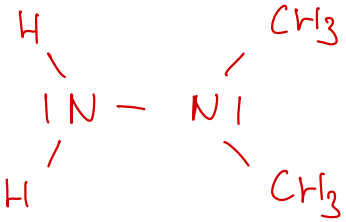
$2\ N_2H_4 + N_2O_4 \longrightarrow 3\ N_2 + 4\ H_2O$ (2)

g) Un chauffage de $N_2O_4$ pur entraîne la formation d'un gaz brun. Quelle est la formule chimique de ce gaz ?

$NO_2$ (1)

Un dérivé de l'hydrazine de formule $C_2H_8N_2$ a été utilisé dans les carburants de fusée dans les missions Apollo. Il a deux atomes d'azote qui se trouvent dans des environnements chimiques différents et deux atomes de carbone dans le même environnement chimique.

h) Dessiner la structure de $C_2H_8N_2$.




(3)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

**NOM :** _____

**Prénom :** _____

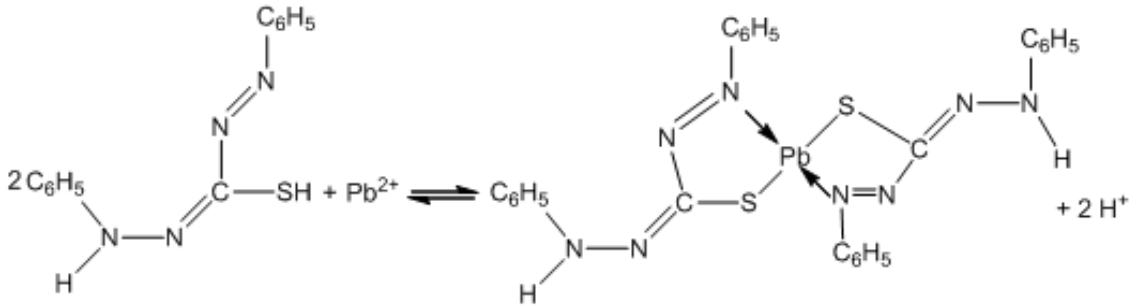
**Lycée :** _____

# Problème IV : Le Service de Criminologie

| 4a | 4b | 4c | 4d | Total Problème IV |
|---|---|---|---|---|
| 14 | 5 | 5 | 4 | 28 |
| | | | | |

La police criminelle a été appelée, car un homme a été retrouvé mort chez lui dans son fauteuil. L'équipe scientifique a effectué une analyse sur le verre d'eau qui se trouvait sur la table à côté de lui et a détecté la présence de nitrate de plomb. Les enquêteurs ont alors envoyé un échantillon de sang du défunt dans un laboratoire d'analyse afin de déterminer s'il s'agissait d'une intoxication ou bien d'une mort naturelle.

Puisque le sang est un mélange complexe, afin d'isoler le plomb, une séparation liquide-liquide est réalisée. La dithizone est une molécule organique qui, déprotonée en dithizonate, forme notamment un complexe orange-rouge avec le plomb. La dithizone et les complexes de dithizonates sont solubles en phase organique.




*Réaction de complexation du plomb par la dithizone*

Pour procéder à l'extraction liquide-liquide, de la dithizone est dissoute dans 25 mL de chloroforme et la solution obtenue est introduite dans une ampoule à décanter. 15 mL de sang sont prélevés à la pipette et dilués dans une fiole jaugée S1 de 250 mL. Ensuite, 10 mL de la solution de sang provenant de cette fiole S1 sont prélevés à la pipette jaugée et ajoutés dans l'ampoule à décanter avant d'y ajouter 25 mL de tampon ammoniacal, afin de déprotoner la dithizone. L'ampoule est agitée vigoureusement avant de laisser décanter les phases pendant 2 min. La phase organique est récupérée dans une fiole jaugée S2 de 100 mL, complétée par du chloroforme.

Le paramètre utilisé pour doser le plomb est l'absorbance, notée A, qui est la capacité d'une solution à absorber un faisceau lumineux à une longueur d'onde précise. L'absorbance dépend de 3 paramètres : le coefficient d'extinction ($\varepsilon_\lambda$, grandeur intrinsèque à la substance étudiée pour une longueur d'onde donnée), la longueur du trajet optique du laser au travers de la solution ($d$ en cm) et la concentration molaire de la substance en solution ($c$ en mol·L$^{-1}$).

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot c$$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

La méthode utilisée est la méthode des ajouts dosés, qui consiste à analyser des solutions contenant un volume constant de l'échantillon à doser avec des quantités variables d'un étalon de concentration connue. De cette manière, en portant en graphique l'absorbance en fonction de la concentration en étalon, il est possible de tracer une régression linéaire passant par les points, dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration en échantillon (S2), exprimé en valeur négative.

La solution de plomb étalon est préparée en attaquant du plomb métallique par de l'acide nitrique 6 M. Lorsque l'entièreté du plomb a réagi, la solution obtenue est diluée à l'eau distillée et l'extraction du plomb étalon par une solution chloroformique de dithizone est réalisée selon le même protocole que celui appliqué à l'échantillon. La phase organique est alors récupérée dans une fiole jaugée S3, complétée par du chloroforme.

Les fioles S4 à S8 sont préparés selon les volumes indiqués dans le tableau 1. Ensuite, les mesures d'absorbance ont été réalisées sur des aliquotes de ces 5 solutions. Le graphique réalisé à partir des résultats est repris à la figure Fig. 1.

| | **S2** | **S3** | **$CHCl_3$** |
|---|---|---|---|
| **S4** | 10 mL | 0 mL | 15 mL |
| **S5** | 10 mL | 4 mL | 11 mL |
| **S6** | 10 mL | 6 mL | 9 mL |
| **S7** | 10 mL | 8 mL | 7 mL |
| **S8** | 10 mL | 10 mL | 5 mL |

**Tab.1 : Compositions des fioles S4 à S8**

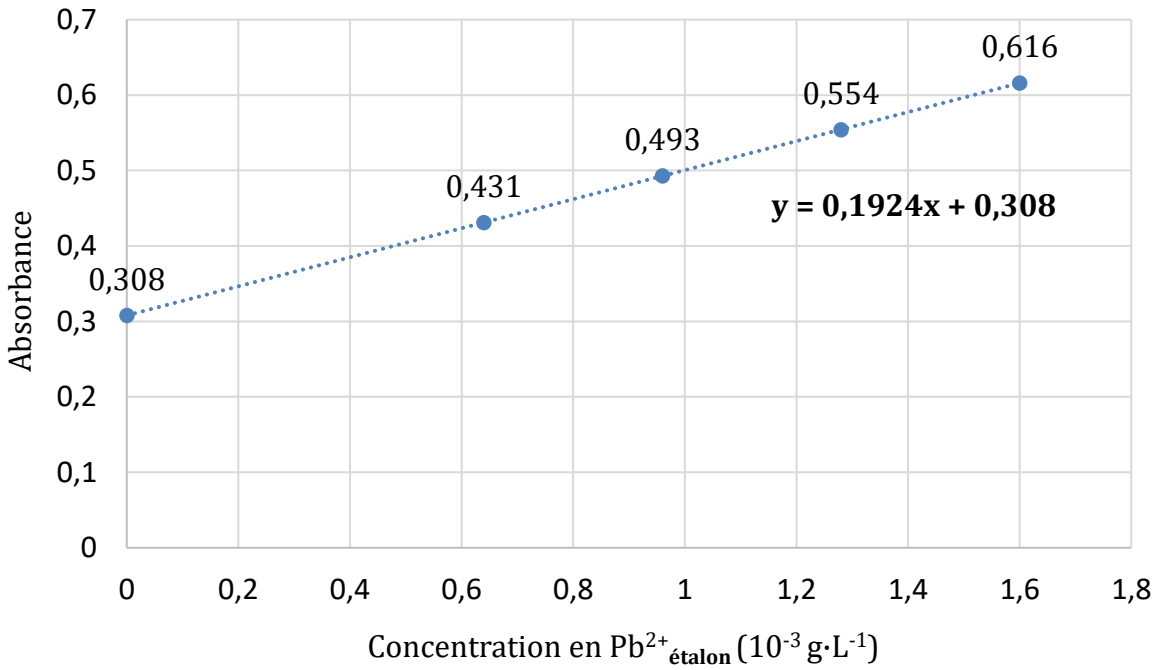



**Fig.1. Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en plomb**

a) Sachant que le défunt pesait 75 kg, que le corps humain contient en moyenne 5 L de sang et que la dose létale de nitrate de plomb est de 93 mg/kg, déterminer s'il s'agit d'une intoxication au nitrate de plomb ou bien d'une mort naturelle. Détailler les calculs qui vous ont permis d'arriver à cette conclusion.

Intersection avec l'axe des abscisse : $y = 0$

$\Rightarrow 0 = 0,1924\,x + 0,308$

$\Leftrightarrow x = -1,6 \cdot 10^{-3}$ (3)

$\Rightarrow \beta(Pb^{2+}) = 1,6 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1}$ (concentration en $Pb^{2+}$ dans S2)

Phase organique dans l'ampoule à décanter = 25 mL

$\Rightarrow \beta(Pb^{2+}) = 1,6 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1} \cdot \frac{100\ mL}{25\ mL}$

$= 6,4 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1}$

Prise de 10 mL de S1 :

$\Rightarrow \beta(Pb^{2+}) = 6,4 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1} \cdot \frac{25\ mL}{10\ mL}$

$= 0,016\ g \cdot L^{-1}$

Echantillon de 15 mL de sang :

$\Rightarrow \beta(Pb^{2+}) = 0,016\ g \cdot L^{-1} \cdot \frac{250\ mL}{15\ mL}$ (6)

$= 0,267\ g \cdot L^{-1}$

$\beta(Pb(NO_3)_2) = 0,267\ g \cdot L^{-1} \cdot \frac{331,2\ g \cdot mol^{-1}}{207,2\ g \cdot mol^{-1}}$

$= 0,426\ g \cdot L^{-1}$ (2)

dose létale du $Pb(NO_3)_2$ = 93 mg / kg

= 6,975 g / 75 kg

= 1,395 g / litre de sang pour 75 kg (2)

$0,426\ g \cdot L^{-1} < 1,395\ g \cdot L^{-1}$

→ donc il n'est pas mort d'une intoxication de plomb (1)

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

b) Sachant que le trajet optique au travers des aliquotes de mesure était de 1 cm, calculez le coefficient d'extinction ($\varepsilon$) du complexe plomb-dithizone.

$$c(Pb^{2+}) = \frac{\beta}{M} \cdot \frac{25\ mL}{10\ mL} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-3}\ g \cdot L^{-1}}{207{,}2\ g \cdot mol^{-1}} \cdot 2{,}5 = 1{,}93 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$ (2)

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad c \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{d \cdot c} = \frac{0{,}308}{1\ cm \cdot 1{,}93 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$$

$$= 15954{,}4\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$ (2) (1)

c) La solution d'acide nitrique 6M utilisée pour attaquer le plomb métallique a été préparée à partir d'acide nitrique concentré à 70% en masse ($\rho$ = 1,4 g·cm$^{-3}$). Calculer le volume d'acide nitrique 70% et d'eau nécessaire pour préparer 100 mL d'acide nitrique 6M.

$w(HNO_3) = 0{,}7$

$\rho(HNO_3) = 1{,}4\ g \cdot mL^{-1}$

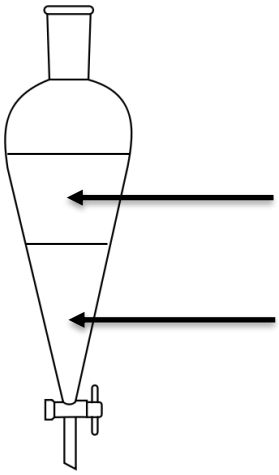
$\beta(HNO_3) = \rho \cdot w = 980\ g \cdot L^{-1}$

$$c = \frac{\beta}{M} = \frac{980\ g \cdot L^{-1}}{63\ g \cdot mol^{-1}} = 15{,}56\ mol \cdot L^{-1}$$ (3)

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{6\ mol \cdot L^{-1} \cdot 100\ mL}{15{,}56\ mol \cdot L^{-1}} = 38{,}57\ mL$$ (2)

d) Indiquer à côté des ampoules à décanter où se trouve : la phase aqueuse, la phase organique, le chloroforme ($\rho$ = 1,49 kg/L), le plomb ($Pb^{2+}$), la dithizone ou dithizonate respectivement avant et après l'ajout du tampon ammoniacal.

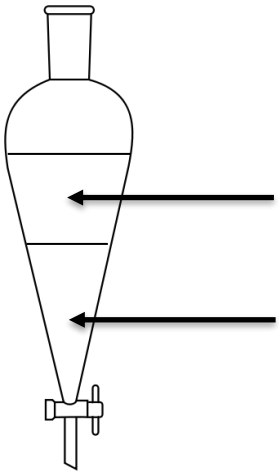
| Avant ajout du tampon ammoniacal | Après ajout du tampon ammoniacal |
|---|---|



(2)

phase aqueuse : $Pb^{2+}$

phase organique : chloroforme + dithizone



(2)

phase aqueuse

phase organique : chloroforme + $Pb^{2+}$ + dithizonate

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun

# Brouillon

LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale,
de l'Enfance et de la Jeunesse
ACLg
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
Fonds National de la Recherche Luxembourg
CHAMBRE DE COMMERCE LUXEMBOURG
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
andré losch fondatioun