

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 7



R. RINGUET · 2026 – 2027

Sujet type bac Sens d'évolution spontanée

Deux exercices indépendants : le tartre et l'équilibre calco-carbonique, le sulfate de baryum comme produit de contraste

Durée : 1 h 30 · calculatrice autorisée · 2 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Les deux exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat. La qualité de la rédaction, la rigueur scientifique et le respect des unités et des chiffres significatifs entrent pour une part importante dans l'appréciation des copies ; toute expression littérale est établie avant l'application numérique et toute démarche, même partielle, est valorisée. Formulaire : activité d'un soluté

$[X]/c^\circ$, activité d'un solide ou du solvant 1 • incertitude composée : si $y = \frac{a b^2}{d}$, alors $\frac{u(y)}{y} =$

$\sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(2\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(d)}{d}\right)^2}$ • écart normalisé $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, compatibilité admise si $z < 2$.

Exercice 1 Du tartre de la bouilloire aux concrétions des grottes

12 pts ●●●

Le calcaire des canalisations, les stalactites des grottes et le tartre d'une bouilloire relèvent d'un même équilibre chimique. Cet exercice exploite l'analyse d'une eau minérale pour prévoir l'entartrage d'une bouilloire, puis discute de façon critique la fiabilité de cette prévision.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ • masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H 1,0 ; C 12,0 ; O 16,0 ; Ca 40,1

■ DOCUMENT 1 — L'équilibre calco-carbonique

Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, très peu soluble dans l'eau pure, se dissout beaucoup mieux en présence de dioxyde de carbone dissous, selon l'équation $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

C'est ainsi que les eaux de pluie, chargées du dioxyde de carbone des sols, creusent les massifs calcaires ; lorsque ces eaux débouchent dans une grotte, une partie du dioxyde de carbone dissous s'échappe dans l'air et le carbonate de calcium se dépose, formant stalactites et stalagmites.

La constante d'équilibre de cette réaction *diminue* lorsque la température augmente (figure 1).

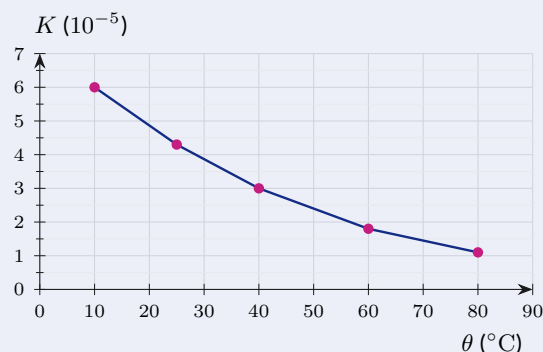


Figure 1 — Constante d'équilibre en fonction de la température

DOCUMENT 2 — L'eau minérale étudiée et son analyse

L'étiquette d'une eau minérale indique, par litre : ions calcium Ca^{2+} : 120 mg • ions hydrogénocarbonate HCO_3^- : 366 mg • ions sulfate, magnésium, sodium : en quantités négligeables pour cette étude.

Un dosage du dioxyde de carbone dissous, effectué sur une bouteille fraîchement ouverte, donne $[\text{CO}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Incertitudes-types relatives des trois concentrations : 2 % sur $[\text{Ca}^{2+}]$, 2 % sur $[\text{HCO}_3^-]$, 5 % sur $[\text{CO}_2]$.

Le programme ci-dessous compare le quotient de réaction de cette eau aux constantes d'équilibre de la figure 1.

```

1 Ca, HC03, C02 = 3.0e-3, 6.0e-3, 2.0e-3
2 T = [10, 25, 40, 60, 80]
3 K = [6.0e-5, 4.3e-5, 3.0e-5, 1.8e-5, 1.1e-5]
4 Q = Ca * HC03 ** 2 / C02
5 for i in range(len(T)):
6     if Q > K[i]:
7         print(T[i], "depot de tartre")
8     else:
9         print(T[i], "pas de depot")

```

Partie A — Le système et son quotient de réaction

- 1.1 Vérifier que les indications de l'étiquette correspondent à $[\text{Ca}^{2+}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_3^-] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 1.2 Écrire l'expression du quotient de réaction associé à l'équation du document 1, en justifiant l'activité retenue pour le carbonate de calcium et pour l'eau.
- 1.3 Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ de cette eau à l'ouverture de la bouteille.

Partie B — L'eau va-t-elle entartrer la bouilloire ?

- 1.4 À 25 °C, relever K sur la figure 1 et prévoir le sens d'évolution spontanée de cette eau laissée à l'air libre.
- 1.5 Reprendre la question à 80 °C et conclure sur l'entartrage d'une bouilloire. Le dépôt de tartre est-il favorisé ou défavorisé par le chauffage ?
- 1.6 Le programme du document 2 affiche cinq lignes. Indiquer ce qu'affiche chacune d'elles et déterminer à partir de quelle température un dépôt est prévisible.
- 1.7 L'eau est portée à 80 °C. En notant y la quantité d'ions calcium disparue par litre, exprimer $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_2]$ dans l'état final en fonction de y , puis vérifier que $y = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ conduit bien à $Q_r = K(80^\circ\text{C})$.
- 1.8 En déduire la masse de tartre déposée lorsqu'on porte à 80 °C le contenu d'une bouilloire de 1,5 L, puis la masse accumulée en un an à raison de trois bouilloires par jour. Commenter.
- 1.9 Expliquer, à l'aide du critère d'évolution, pourquoi le dégazage du dioxyde de carbone décrit dans le document 1 provoque, lui aussi, un dépôt de carbonate de calcium dans les grottes.

Partie C — Précision de la prévision et analyse critique

- 1.10 Calculer l'incertitude-type relative sur $Q_{r,i}$, puis $u(Q_{r,i})$, et écrire le résultat de la mesure.
- 1.11 Calculer l'écart normalisé entre $Q_{r,i}$ et la constante d'équilibre à 25 °C ; conclure sur le caractère significatif de la sursaturation de cette eau.
- 1.12 On suppose que le dosage du dioxyde de carbone dissous a été réalisé, non pas à l'ouverture, mais une heure après, la bouteille étant restée débouchée. Indiquer dans quel sens la valeur mesurée s'écarterait alors de la valeur à l'ouverture, l'effet que cela produirait sur $Q_{r,i}$, et proposer deux précautions de protocole évitant ce biais.

Exercice 2 Le sulfate de baryum, un produit de contraste

8 pts ●●●

Pour radiographier le tube digestif, on fait boire au patient une suspension blanche de sulfate de baryum BaSO_4 , solide opaque aux rayons X. Les ions baryum libres sont pourtant toxiques : cet exercice montre pourquoi l'examen est sans danger.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: O 16,0 ; S 32,1 ; Ba 137,3

■ **DOCUMENT 3 — Le solide, sa solubilité et sa toxicité**

La solubilité du sulfate de baryum dans l'eau vaut $s_{\text{réf}} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C . Les ions Ba^{2+} sont des toxiques musculaires et cardiaques : la dose provoquant les premiers symptômes chez l'adulte est de l'ordre de 200 mg.

Lors de l'examen, le patient absorbe 500 mL de suspension.

Mesure au laboratoire. On agite un excès de sulfate de baryum dans de l'eau ultrapure (de conductivité négligeable) jusqu'à saturation ; la conductivité de la solution surnageante vaut $\sigma = 0,290 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, avec une incertitude-type relative de 3 %.

Conductivités molaires ioniques à 25°C , en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{Ba}^{2+}) = 12,7$; $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0$.

- 2.1 Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de baryum dans l'eau et l'expression de son quotient de réaction. Établir la relation entre la constante d'équilibre K et la solubilité s , puis calculer K à partir de $s_{\text{réf}}$.
- 2.2 À l'aide de la loi de Kohlrausch, exprimer la conductivité de la solution saturée en fonction de s , puis déterminer la solubilité mesurée s_{mes} au laboratoire (attention aux unités des concentrations).
- 2.3 Calculer $u(s_{\text{mes}})$, écrire le résultat de la mesure, puis l'écart normalisé avec $s_{\text{réf}}$; conclure.
- 2.4 Calculer la masse d'ions baryum libres absorbée par le patient au cours de l'examen et la comparer à la dose toxique. Conclure sur l'innocuité du produit de contraste.
- 2.5 Par précaution, le pharmacien ajoute du sulfate de sodium à la suspension, de sorte que $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer la nouvelle concentration en ions baryum libres et justifier l'intérêt de cet ajout à l'aide du critère d'évolution spontanée.
- 2.6 Un technicien mélange par erreur 50,0 mL de solution de chlorure de baryum à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 50,0 mL de solution de sulfate de sodium à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer $Q_{r,i}$ juste après le mélange et prévoir l'évolution du système.
- 2.7 Le mélange précédent étant stœchiométrique, la solution finale est saturée. En déduire $[\text{Ba}^{2+}]$ dans l'état final, le taux d'avancement final de la précipitation et la masse de précipité obtenue.
- 2.8 Le carbonate de baryum BaCO_3 est, lui aussi, un solide blanc très peu soluble dans l'eau, mais il se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique de l'estomac. Expliquer pourquoi sa confusion avec le sulfate de baryum lors de la préparation serait dramatique, et proposer une mesure simple pour l'éviter.

■ **DOCUMENT 4 — Abaisser la concentration en ions baryum libres**

En présence d'un excès de sulfate de baryum solide, la concentration en ions baryum libres d'une suspension dépend de la concentration en ions sulfate maintenue dans la solution.

La figure 2 donne cette concentration, calculée à 25°C à partir de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution.

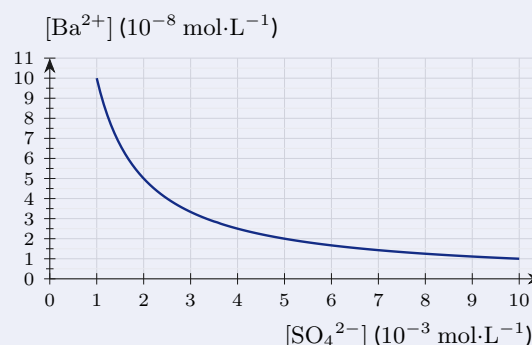


Figure 2 — Ions baryum libres en fonction des ions sulfate ajoutés

- 2.9 Retrouver, à partir de l'expression du quotient de réaction à l'équilibre, l'équation de la courbe de la figure 2 et vérifier le résultat de la question 2.5 par une lecture graphique.
- 2.10 Une norme impose que la concentration en ions baryum libres reste inférieure à $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer graphiquement, puis par le calcul, la concentration minimale en ions sulfate à maintenir dans la suspension.