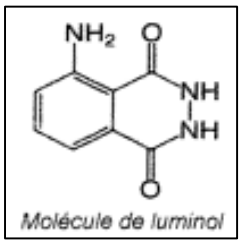
EXERCICE 1 : LE LUMINOL AU SERVICE DE LA POLICE SCIENTIFIQUE (6,5 points)
Bac S 2011 Antilles Guyane



Molécule de luminol

Le luminol ou 5-amino-2,3-dihydrophtalazine-1,4-dione est un composé organique de formule brute $C_8H_7N_3O_2$. Sa réaction avec certains oxydants conduit à l'émission d'une lumière d'un éclat bleu caractéristique. On parle de chimiluminescence.
L'oxydant habituellement utilisé est l'eau oxygénée H_2O_2(aq). On obtient alors après réaction des ions aminophtalate, du diazote et de l'eau.
Les ions aminophtalate sont dans ce cas dans un état excité. Ils vont retrouver leur état de repos en «dégageant leur surplus d'énergie» sous forme de photons, ce qui se traduit par l'émission d'une lumière bleue.

*Toutefois, **cette réaction est très lente**, elle se compte en mois... **Par contre, elle se produit rapidement en présence d'un composé ferrique, c'est-à-dire un composé contenant des ions fer III.***
L'hémoglobine des globules rouges du sang contient des ions fer III. Le luminol va servir à déceler des traces de sang, même infimes, diluées par lavage ou séchées.
Après avoir assombri les lieux, les techniciens de la police scientifique pulvérisent un mélange de luminol et d'eau oxygénée. Au contact des endroits où du sang est tombé, des chimiluminescences apparaissent avant de s'éteindre environ 30 secondes après. Un appareil photo mis en pose lente permet de localiser ces traces.

D'après le site : http://la-science-rattrape-jack.

Données :

- *Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3{,}0.10^8$ m.s^{-1}*
- *Constante de Planck : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s*
- *La loi des gaz parfaits s'écrit : P.V = n.R.T*
- *Constante des gaz parfaits : R = 8,3 SI*

1. La lumière émise est une lumière bleue.

1.1. Quelques définitions
1.1.1. À quel domaine, mécanique ou électromagnétique, une onde lumineuse appartient-elle ?
1.1.2. Concernant le milieu de propagation, en quoi ces deux types d'onde se différencient-ils ?

1.2. La longueur d'onde de l'onde émise est voisine de 400 nm.
1.2.1. Quelle énergie un photon émis transporte-t-il lors de la désexcitation des ions aminophtalate ?
1.2.2. Cette valeur serait-elle plus élevée si la lumière émise était rouge ? Justifier.

2. La réaction produite est une réaction d'oxydoréduction.

L'équation de la réaction s'écrit :

$$2\ C_8H_7N_3O_2\ (aq)\ +\ 7\ H_2O_2\ (aq)\ +\ 4\ OH^-\ (aq) = 2\ N_2\ (g) + 2\ C_8H_2NO_4^{2-}\ (aq) + 14\ H_2O\ (l)$$

Pour illustrer cette réaction, trois solutions sont préparées :
- une solution S_1 avec 1 g de luminol, 250 g d'hydroxyde de sodium NaOH (s) et de l'eau distillée.
- une solution S_2 avec 5 g de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ (s) et 250 mL d'eau distillée.
- une solution S_3 constituée de 0,5 mL d'eau oxygénée à 110 volumes.

Les solutions S_1 et S_2 sont mélangées dans un bécher puis la solution S_3 est ajoutée. Le mélange réactionnel a un volume V = 350 mL.
On constate qu'avant l'ajout de la solution S_3, le mélange est jaune et qu'après, des taches bleues apparaissent.

2.1. L'eau oxygénée joue le rôle de l'oxydant. Qu'appelle-t-on oxydant ?

2.2. Le titre d'une eau oxygénée exprime le volume de dioxygène (mesuré en litres dans les conditions normales de température et de pression) que peut libérer un litre d'eau oxygénée lors de la réaction de dismutation :
$2\ H_2O_2\ (aq) = O_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$.
Ainsi, une eau oxygénée à 110 volumes a une concentration molaire C = 9,8 $mol.L^{-1}$.

On veut vérifier la concentration molaire de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette solution est diluée 10 fois. On obtient la solution S_R, de concentration molaire C_R. Un prélèvement V_R = 10,0 mL de cette solution est dosé par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration molaire C_0 = 0,50$mol.L^{-1}$.
Les couples mis en jeu sont les suivants : MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq) et O_2 (aq) / H_2O_2 (aq).

2.2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2.2. Rappeler la définition de l'équivalence. Comment l'équivalence est-elle repérée dans ce dosage ?

2.2.3. Le volume de solution de permanganate de potassium acidifié versé à l'équivalence est V_E = 8,0 mL.
En déduire la concentration C_R de la solution diluée S_R et vérifier que la concentration de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes est voisine de celle annoncée. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

3. La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée est une transformation lente.

La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée est réalisée maintenant dans une enceinte fermée. On rappelle que le mélange réactionnel a un volume V = 350 mL.
La formation de diazote crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.
Grâce à un capteur de pression, on mesure, en fonction du temps, la valeur de la pression P à l'intérieur de l'enceinte.
Soit P_0 la pression due à l'air régnant initialement dans l'enceinte, T = 300 K la température du milieu (supposée constante durant l'expérience) et V_{gaz} = 2,1 L, le volume de gaz contenu dans l'enceinte. Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

3.1.
3.1.1. Exprimer P_0 en fonction de $n_{(air)}$, V_{gaz}, R et T si $n_{(air)}$ est la quantité de matière d'air initialement présente dans l'enceinte. Soit $n_{(N2)}$ la quantité de matière de diazote formé au cours de la réaction
3.1.2. Exprimer P en fonction de $n_{(air)}$, $n_{(N2)}$, V_{gaz}, R et T.
3.1.3. En déduire l'expression de la surpression $P - P_0$.

3.2. Soit n_1 et n_2 les quantités initiales de matière de luminol et d'eau oxygénée. Les ions hydroxydes HO^- (aq) sont introduits en excès. Compléter le tableau d'avancement simplifié donné en document 1 sur **l'annexe à rendre avec la copie**. Déterminer la valeur de l'avancement maximum noté x_{max}.
Dans ce tableau, la quantité de diazote **correspond exclusivement au diazote produit par la réaction**.

3.3. Établir la relation entre x l'avancement de la réaction, la surpression ($P - P_0$), V_{gaz}, R et T.

3.4. On mesure, dans l'état final, une surpression de 1660 Pa. Retrouver la valeur x_{max} de l'avancement maximal.

3.5. Un logiciel permet de traiter les mesures de pression P afin d'obtenir ta courbe x = f(t) donnée en **document 2 sur l'annexe à rendre avec la copie**. La tangente (T) à l'origine a été tracée.

3.5 1. La vitesse volumique de réaction à la date t est donnée par la relation $v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$ où x est l'avancement de la réaction à cette date et V le volume du mélange réactionnel.
Comment évolue cette vitesse en fonction du temps ? Comment expliquer cette évolution ?

3 5.2. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer approximativement à partir de la courbe x = f(t).

4. La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée devient rapide en présence d'un composé ferrique.

4.1. Les ions fer III jouent le rôle de catalyseur. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

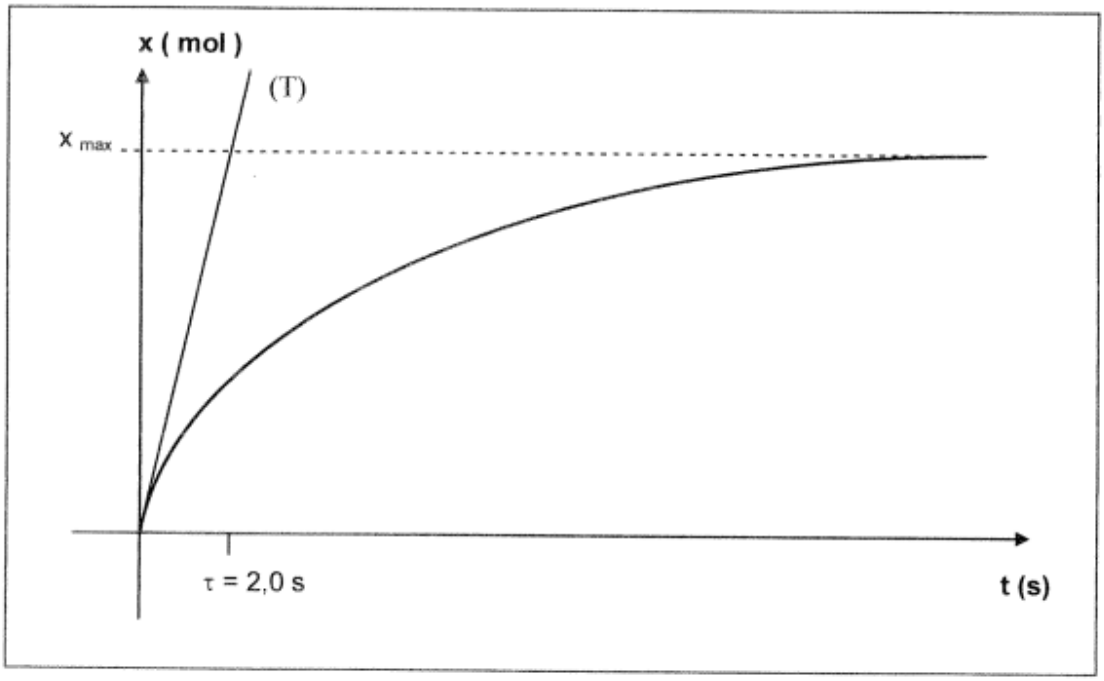
4.2. Expliquer, en deux ou trois lignes, pourquoi cette transformation, dont la vitesse est accrue, est intéressante en criminologie.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE 1 :

	Avancement	$2\ C_8H_7N_3O_2(aq)$ + $7\ H_2O_2(aq)$ + … =	$2\ N_2(g)$ + ….	
État initial	0	$n_1 = 5{,}6.10^{-3}$ mol	$n_2 = 4{,}9.10^{-3}$ mol	
État intermédiaire	x			
État final	x_{max}			

Document 1 : Tableau d'avancement simplifié



Document 2 : Courbe x = f(t)