Le luminol au service de la police scientifique

Bac S 2011 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 À quel domaine, mécanique ou électromagnétique, une onde lumineuse appartient-elle ?

La lumière est une onde **électromagnétique**.

1.1.2 Concernant le milieu de propagation, en quoi ces deux types d'onde se différencient-ils ?

Une onde mécanique ne se propage que dans un milieu matériel (solide, liquide ou gaz).

Une onde électromagnétique n'a pas besoin de support matériel : elle se propage aussi dans le vide.

COMPRENDRE
C'est pourquoi la lumière du Soleil nous parvient à travers le vide spatial, alors qu'aucun son ne peut le traverser.

1.2.1 Quelle énergie un photon émis transporte-t-il lors de la désexcitation des ions aminophtalate ?

Données utiles $\lambda = 400$ nm ; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s ; $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m · s^{-1}

Énergie d'un photon de fréquence ν : $E = h\nu = \dfrac{h\,c}{\lambda}$, avec $\lambda = 400 \times 10^{-9}$ m.

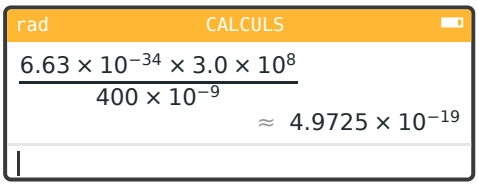
$$E = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3{,}0 \times 10^{8}}{400 \times 10^{-9}}$$

$E = 5{,}0 \times 10^{-19}$ J

PIÈGE
Laisser λ en nanomètres donne un résultat faux d'un facteur 10^{9}. Convertir : $1\ \text{nm} = 10^{-9}$ m.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c, la donnée la moins précise. En électronvolts, cela fait environ 3,1 eV : l'ordre de grandeur habituel d'une transition électronique.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Cette valeur serait-elle plus élevée si la lumière émise était rouge ? Justifier.

Dans le visible, le rouge a une longueur d'onde plus grande que le bleu (environ 700 à 800 nm, contre 400 nm ici).

Or $E = \dfrac{h\,c}{\lambda}$, avec h et c constantes : l'énergie est inversement proportionnelle à λ.

Non : $\lambda_{\text{rouge}} > \lambda_{\text{bleu}}$ donc $E_{\text{rouge}} < E_{\text{bleu}}$, le photon rouge transporte moins d'énergie.

MÉTHODE
Pour comparer sans calcul, écrire la relation littérale et dire quelles grandeurs sont constantes : le sens de variation suffit comme justification.

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

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de **gagner** un ou plusieurs électrons.

COMPRENDRE
En captant des électrons, l'oxydant est lui-même réduit. Ici, les électrons sont fournis par le luminol, qui joue le rôle du réducteur.

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage de l'eau oxygénée par les ions permanganate.

Données utiles couples $MnO_4^-(aq)$ / $Mn^{2+}(aq)$ et $O_2(aq)$ / $H_2O_2(aq)$

Demi-équations, dans le sens où elles se produisent :

$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- = Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \quad (\times 2)$

$H_2O_2(aq) = O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \quad (\times 5)$

Les 10 électrons échangés s'éliminent, et il reste $16 - 10 = 6$ ions H^+ à gauche. Toutes les espèces sont en solution aqueuse, l'eau est le solvant :

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O$$

PIÈGE
Dans ce dosage, l'eau oxygénée est le **réducteur** : elle est oxydée en O_2. Ne pas reprendre le rôle d'oxydant qu'elle a face au luminol.

MÉTHODE
Vérifier l'équation finale : plus aucun électron, les éléments conservés (ici 2 Mn, 16 H, 18 O de chaque côté) et la même charge des deux côtés ($+4$).

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

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : tous deux sont entièrement consommés. Le réactif limitant change à cet instant.

Les ions MnO_4^- sont violets ; toutes les autres espèces sont incolores. Avant l'équivalence, ils sont consommés dès qu'ils sont versés. Après, ils restent en solution.

L'équivalence est repérée par la **persistance d'une teinte rose-violet** dans le mélange, à la première goutte de permanganate en excès.

COMPRENDRE
Aucun indicateur coloré n'est nécessaire : le réactif titrant joue lui-même ce rôle. On parle de titrage colorimétrique.

2.2.3 En déduire la concentration C_R de la solution diluée S_R et vérifier que la concentration de l'eau oxygénée à 110 volumes est voisine de celle annoncée.

Données utiles $C_0 = 0{,}50\ mol \cdot L^{-1}$; $V_E = 8{,}0\ mL$; $V_R = 10{,}0\ mL$; dilution au dixième ; valeur annoncée $C = 9{,}8\ mol \cdot L^{-1}$

À l'équivalence, d'après l'équation du dosage (2 MnO_4^- pour 5 H_2O_2) :

$$\frac{n(MnO_4^-)_{versé}}{2} = \frac{n(H_2O_2)_{initial}}{5} \quad \text{soit} \quad \frac{C_0\,V_E}{2} = \frac{C_R\,V_R}{5}$$

$$C_R = \frac{5\,C_0\,V_E}{2\,V_R} = \frac{5 \times 0{,}50 \times 8{,}0}{2 \times 10{,}0} = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$$

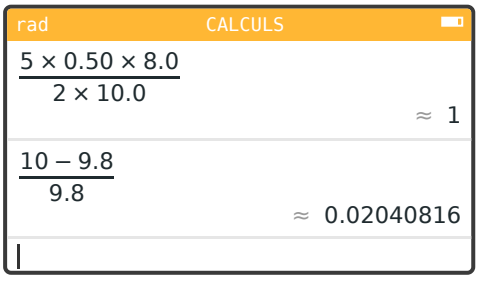
La solution commerciale a été diluée 10 fois : $C_{exp} = 10\,C_R = 10\ mol \cdot L^{-1}$.

$C_R = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$ et $C_{exp} = 10\ mol \cdot L^{-1}$, voisine de la valeur annoncée $9{,}8\ mol \cdot L^{-1}$ (écart de 2 %).

PIÈGE
Écrire $C_0\,V_E = C_R\,V_R$ en oubliant les nombres stœchiométriques 2 et 5 : on trouverait $0{,}40\ mol \cdot L^{-1}$.

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL, puisque seul leur rapport intervient. Le sujet note C_0 la concentration du permanganate : ne pas la confondre avec celle de l'eau oxygénée commerciale.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Exprimer P_0 en fonction de $n(\text{air})$, V_{gaz}, R et T.

Initialement, l'enceinte ne contient que de l'air, assimilé à un gaz parfait : $P_0\,V_{\text{gaz}} = n(\text{air})\,R\,T$.

$$P_0 = \frac{n(\text{air})\,R\,T}{V_{\text{gaz}}}$$

3.1.2 Exprimer P en fonction de $n(\text{air})$, $n(\text{N}_2)$, V_{gaz}, R et T.

À la date t, le gaz de l'enceinte contient l'air initial et le diazote formé : la quantité de matière totale de gaz est $n(\text{air}) + n(\text{N}_2)$.

$$P = \frac{\left(n(\text{air}) + n(\text{N}_2)\right)\,R\,T}{V_{\text{gaz}}}$$

COMPRENDRE
La loi des gaz parfaits ne dépend pas de la nature du gaz : seule compte la quantité de matière totale. Le volume V_{gaz} et la température ne changent pas.

3.1.3 En déduire l'expression de la surpression $P - P_0$.

$$P - P_0 = \frac{\left(n(\text{air}) + n(\text{N}_2)\right)\,R\,T}{V_{\text{gaz}}} - \frac{n(\text{air})\,R\,T}{V_{\text{gaz}}}$$

Les termes en $n(\text{air})$ s'éliminent :

$$P - P_0 = \frac{n(\text{N}_2)\,R\,T}{V_{\text{gaz}}}$$

COMPRENDRE
La surpression est proportionnelle à la quantité de diazote formé : mesurer la pression revient donc à suivre l'avancement de la réaction.

3.2 Compléter le tableau d'avancement simplifié du document 1 et déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max}.

Données utiles $n_1 = 5{,}6 \times 10^{-3}$ mol (luminol) ; $n_2 = 4{,}9 \times 10^{-3}$ mol (eau oxygénée) ; ions hydroxyde en excès

Tableau complété : voir le document 1 ci-dessous.

Si le luminol était limitant : $n_1 - 2\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_1}{2} = 2{,}8 \times 10^{-3}$ mol.

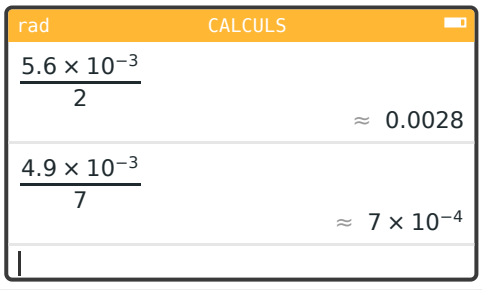
Si l'eau oxygénée était limitante : $n_2 - 7\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_2}{7} = 7{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

La plus petite valeur est la bonne : l'eau oxygénée est le réactif limitant.

$$x_{max} = 7{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

PIÈGE
Comparer directement n_1 et n_2 ne suffit pas : il faut diviser chaque quantité par son nombre stœchiométrique (2 et 7) avant de conclure.

À LA CALCULATRICE



	Avancement	2 $C_8H_7N_3O_2$(aq)	+ 7 H_2O_2(aq) + …	= 2 N_2(g) + …
État initial	0	$n_1 = 5{,}6 \times 10^{-3}$ mol	$n_2 = 4{,}9 \times 10^{-3}$ mol	0
État intermédiaire	x	$n_1 - 2x$	$n_2 - 7x$	2x
État final	x_{max}	$n_1 - 2x_{max}$	$n_2 - 7x_{max} = 0$	$2x_{max}$

3.2 · Document 1 complété (en orange, ce que l'on écrit)

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

D'après le tableau d'avancement, $n(\text{N}_2) = 2\,x$. La relation de la question 3.1.3 devient :

$$P - P_0 = \frac{2\,x\,R\,T}{V_{\text{gaz}}}$$

$$x = \frac{(P - P_0)\,V_{\text{gaz}}}{2\,R\,T}$$

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

Données utiles $P - P_0 = 1660$ Pa ; $V_{gaz} = 2{,}1$ L ; $R = 8{,}3$ SI ; $T = 300$ K

Dans l'état final, $x = x_{max}$. Avec $V_{gaz} = 2{,}1\ \text{L} = 2{,}1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$:

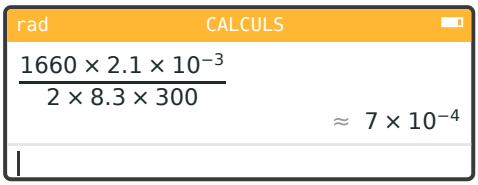
$$x_{max} = \frac{(P - P_0)\, V_{gaz}}{2\,R\,T} = \frac{1660 \times 2{,}1 \times 10^{-3}}{2 \times 8{,}3 \times 300}$$

$x_{max} = 7{,}0 \times 10^{-4}$ mol : on retrouve la valeur de la question 3.2.

PIÈGE
Dans la loi des gaz parfaits en unités SI, la pression est en pascals et le volume en **mètres cubes** : $1\ \text{L} = 10^{-3}\ \text{m}^3$. Avec 2,1 L, le résultat est mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Le volume à utiliser est celui du gaz (2,1 L), pas celui du mélange liquide (350 mL).

À LA CALCULATRICE



3.5.1 Comment la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ évolue-t-elle en fonction du temps ? Comment expliquer cette évolution ?

$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t, et V est constant : v est proportionnelle à cette pente.

La tangente est très inclinée à l'origine, puis de moins en moins, jusqu'à devenir horizontale lorsque x atteint x_{max}.

Explication : les réactifs sont consommés, leur concentration diminue au cours du temps. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

La vitesse volumique de réaction **diminue** au cours du temps, jusqu'à s'annuler, car la concentration des réactifs diminue.

COMPRENDRE
Le programme actuel raisonne plutôt avec la vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit, dérivée d'une concentration. La lecture graphique par la pente de la tangente est la même.

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

Données utiles $x_{max} = 7{,}0 \times 10^{-4}$ mol (3.2) ; sur l'axe des abscisses, le repère $\tau = 2{,}0$ s

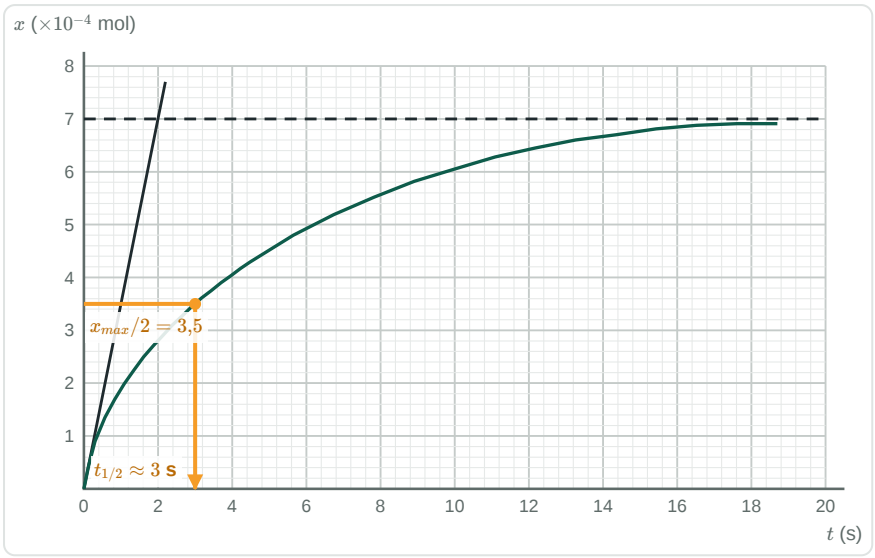
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$. Ici $x_f = x_{max}$.

Sur le document 2 : on place $\frac{x_{max}}{2}$ à mi-hauteur entre l'axe des abscisses et le pointillé x_{max}, on trace l'horizontale jusqu'à la courbe, puis on descend à la verticale. L'abscisse lue vaut environ 1,5 fois la distance qui sépare l'origine du repère $\tau = 2{,}0$ s.

$t_{1/2} \approx 1{,}5 \times 2{,}0 \approx 3$ s

PIÈGE
Ne pas lire $t_{1/2}$ à la moitié de la durée totale de la réaction, ni le confondre avec $\tau = 2{,}0$ s, abscisse du point où la tangente à l'origine coupe le pointillé x_{max}.

MÉTHODE
Le seul repère de l'axe des temps est τ : mesurer à la règle la distance origine-τ et la distance origine-$t_{1/2}$, puis faire une proportion. Une lecture à 0,5 s près est acceptée.



3.5.2 · Document 2 complété : lecture de $t_{1/2}$ pour $x = x_{max}/2$

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

Un catalyseur est une espèce chimique qui **augmente la vitesse** d'une réaction sans figurer dans son équation : il est régénéré en fin de transformation.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne change pas l'état final : il permet seulement de l'atteindre plus vite. Ici, l'avancement maximal reste fixé par l'eau oxygénée.

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

Sans catalyseur, la réaction entre le luminol et l'eau oxygénée dure des mois : aucune lumière n'est visible. D'après le texte, l'hémoglobine du sang contient des ions fer III, qui catalysent cette réaction.

La lumière bleue n'apparaît donc, en quelques secondes, qu'aux endroits où il y a du sang : le mélange pulvérisé révèle des traces invisibles à l'œil nu, même lavées ou séchées, que l'on peut alors photographier.