Polynésie 09/2007 **Exercice 1 : Titrage avec une réaction lente (6,5 points)**

On souhaite déterminer la concentration C_{com} en peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) contenue dans une solution commerciale.
Pour cela, on se propose d'étudier la réaction entre les ions iodure I^- et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu acide. Cette réaction est lente et totale.
Ces deux espèces chimiques appartiennent aux couples d'oxydoréduction $I_{2(aq)}$ / $I^-_{(aq)}$ et $H_2O_{2(aq)}$ / $H_2O_{(l)}$. Parmi ces espèces, seul le diiode est coloré (jaune) en solution aqueuse.
L'étude de la cinétique se fait par spectrophotométrie.

1. Étude de la réaction d'oxydoréduction et préparation de la solution

1.1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples étudiés.

1.2. En déduire que la réaction entre ces deux couples a pour équation :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}.$$

1.3. Comment évolue la coloration de la solution au cours du temps ?

1.4. Avant de faire réagir la solution commerciale d'eau oxygénée, on souhaite la diluer d'un facteur 10. Donner les principales étapes du protocole opératoire afin de préparer $V_2 = 50$ mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = \frac{C_{Com}}{10}$.

2. Étude d'une transformation par spectrophotométrie

2.1. On utilise le spectrophotomètre pour réaliser la mesure de l'absorbance d'une solution aqueuse de diiode de concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. On mesure alors une absorbance $A_0 = 0{,}60$. Sachant que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en diiode, déterminer le coefficient de proportionnalité k.

2.2. A une date t = 0, on mélange dans un bécher une solution d'iodure de potassium de volume $V_1 = 25$ mL de concentration $C_1 = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et acidifiée (les ions oxonium seront considérés en large excès) à une solution d'eau oxygénée de volume $V_2 = 50$ mL et de concentration inconnue C_2. On verse alors rapidement un faible volume (négligeable devant V_1 et V_2) de ce mélange réactionnel dans une cuve qu'on introduit dans le spectrophotomètre.

2.2.1. Compléter le tableau d'avancement donné **en annexe à rendre avec la copie**.

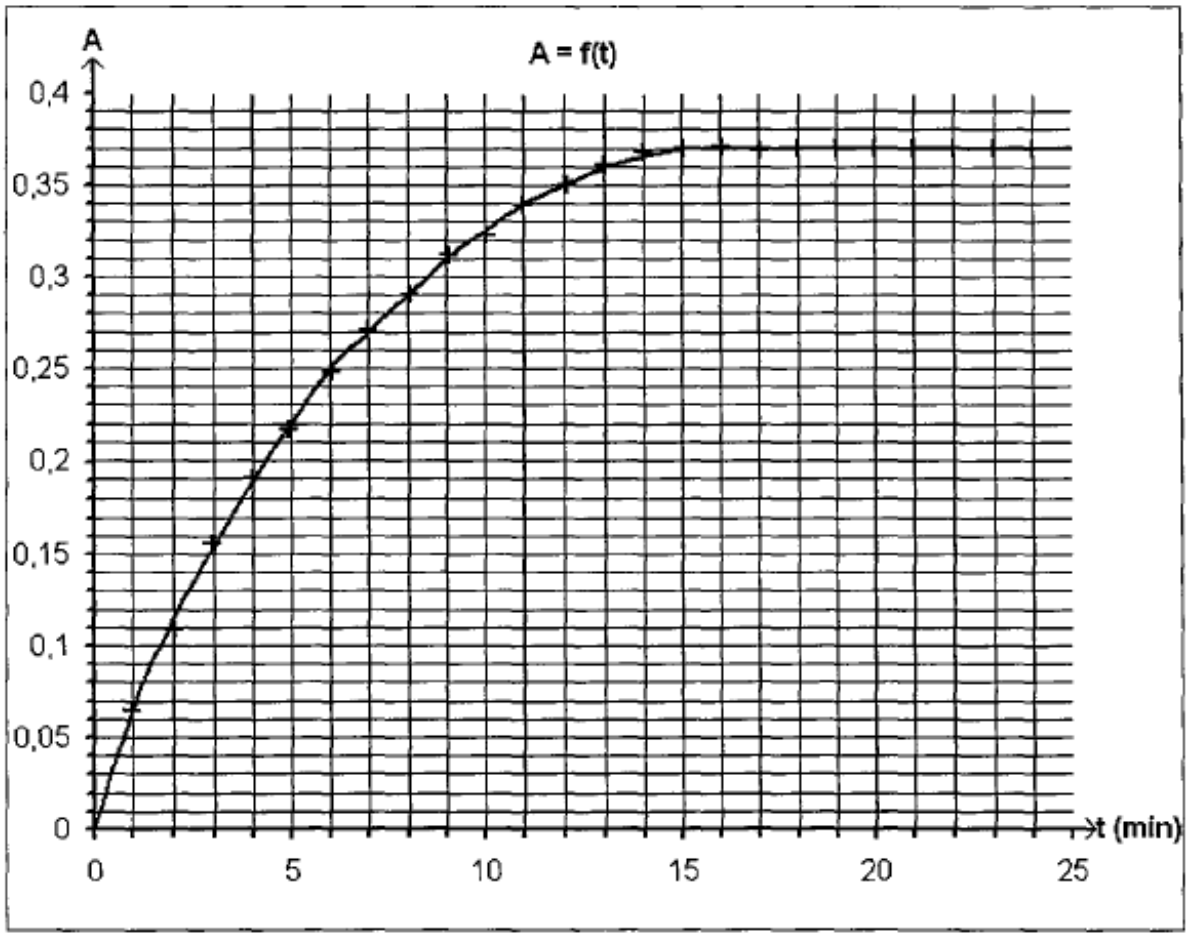
2.2.2. Quelle relation littérale existe-t-il entre l'avancement x et la concentration en diiode dans le mélange réactionnel ?

2.2.3. En déduire la relation littérale entre l'absorbance A et l'avancement x de la réaction étudiée.

2.2.4. En supposant que l'iodure de potassium est le réactif en défaut, quelle valeur numérique l'avancement devrait-il prendre lorsque le système chimique atteindra son état final ? En déduire la valeur finale de l'absorbance.

3. Exploitation de la courbe représentant l'absorbance au cours du temps

Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur qui trace la courbe représentant l'absorbance au cours du temps, le résultat est le suivant :



3.1. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction v en fonction de V_1, V_2 et x.
Montrer qu'elle peut se mettre sous la forme $v = \frac{1}{k}.\frac{dA}{dt}$.

3.2. A partir de la courbe, dire comment évolue v au cours du temps. Interpréter cette évolution.

3.3. Expliquer pourquoi on peut considérer qu'au bout de 15 minutes, le système a atteint son état final.

3.4. Déterminer après l'avoir défini le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3.5. La valeur finale de l'absorbance est inférieure à la valeur trouvée à la question 2.2.4.

3.5.1. A partir de la valeur prise par l'absorbance dans l'état final, montrer que l'avancement maximal est $x_{max} = 4{,}6.10^{-4}$ mol.
L'hypothèse faite en 2.2.4. est-elle correcte ?

3.5.2. Déterminer la valeur de C_2, en déduire celle de C_{Com}.

3.5.3. La réaction étudiée a-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de titrage ? Conclure.

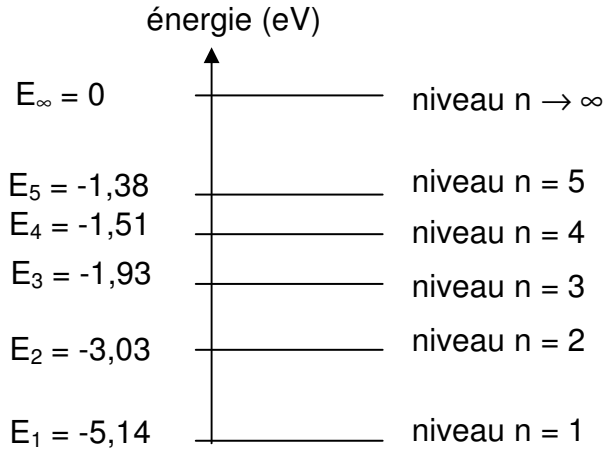
ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

2.2.1.

Équation chimique		$H_2O_{2(aq)}$ + 2 $I^-_{(aq)}$ + 2 $H^+_{(aq)}$ = 2 $H_2O_{(l)}$. + $I_{2(aq)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0					
État en cours de transformation	x					
État final	x_{max}					

2007/09 Polynésie EXERCICE 2 : Lampe à vapeur de sodium (5,5 points)

Lors d'une séance de travaux pratiques, des élèves utilisent une lampe à vapeur de sodium. Celle-ci émet une lumière jaune-orangé. Afin de comprendre l'origine de cette couleur, ils consultent leur livre de physique dans lequel figure le diagramme énergétique simplifié de l'atome de sodium reproduit ci-dessous :



Le niveau n = 1 est celui de plus basse énergie.

Données :

- masse de l'électron : $m_e = 9,10.10^{-31}$ kg
- masse du proton : $m_p = 1,67.10^{-27}$ kg
- constante de gravitation universelle : $G = 6,67.10^{-11}$ SI
- charge électrique élémentaire : $e = 1,60.10^{-19}$ C
- constante de Planck : $h = 6,63.10^{-34}$ J.s
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00.10^{8}$ m.s^{-1}.

1. Étude de l'atome de sodium

1.1. Donner la composition de l'atome de sodium $^{23}_{11}Na$.

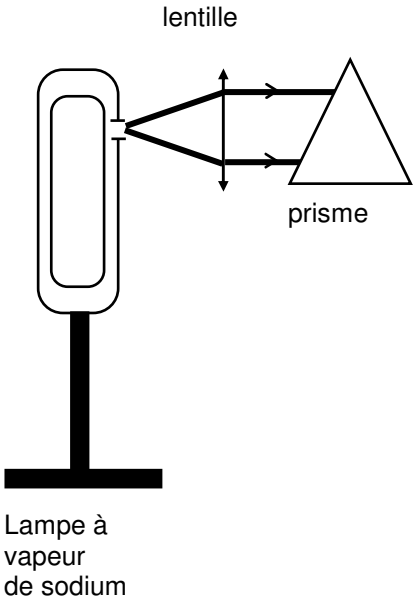
1.2. Le diagramme énergétique simplifié de l'atome de sodium montre que l'énergie ne peut prendre que certaines valeurs. Comment qualifie-t-on alors l'énergie ? La mécanique de Newton permet-elle d'expliquer ces niveaux énergétiques ?

1.3. La couleur jaune-orangé correspond à une transition concernant les deux premiers niveaux (n = 1 et n = 2). Représenter cette transition par une flèche sur le diagramme énergétique donné **en annexe à rendre avec la copie** dans le cas d'une émission. Calculer la longueur d'onde λ de la radiation émise par la lampe.

1.4. Déterminer, d'après le diagramme, la plus courte longueur d'onde de la radiation que peut émettre l'atome de sodium. Préciser, en le justifiant, à quel domaine spectral appartient cette radiation.

2. Dispersion de la lumière émise

Afin d'étudier la radiation de couleur jaune-orangé, les élèves décident de l'isoler des autres radiations éventuellement émises par la lampe. Pour cela ils réalisent la dispersion de la lumière émise grâce à un prisme en verre.



2.1. Le verre est un milieu dispersif, expliquer ce terme.

2.2. La fréquence de la radiation jaune-orangé est-elle différente dans le verre et dans l'air ?

2.3. À cette fréquence, l'indice de réfraction du verre pour la radiation jaune-orangé est n = 1,52. Après avoir défini l'indice d'un milieu transparent, calculer la valeur de la longueur d'onde λ_{verre} de la radiation jaune-orangé dans le verre.

2.4. À la sortie du prisme, on sélectionne la radiation jaune-orangé de longueur d'onde λ. Comment qualifie-t-on une telle lumière ?

3. Diffraction de la lumière jaune-orangé

Les élèves décident d'utiliser le phénomène de diffraction pour vérifier la valeur de la longueur d'onde λ de la radiation jaune-orangé. Pour cela ils disposent une fente fine verticale sur le trajet de la lumière.

3.1. Les élèves ont à leur disposition trois fentes de largeur a différente. Quel doit être leur choix afin que le phénomène de diffraction soit le plus marqué possible ?

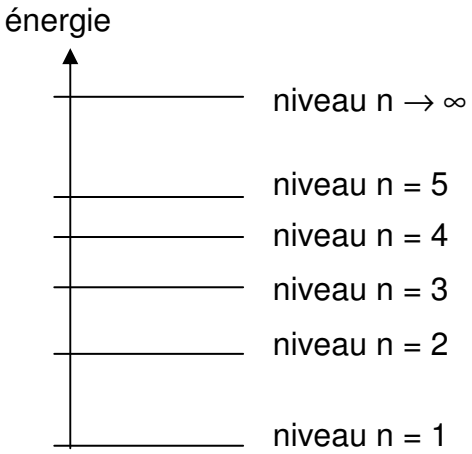
3.2. Le phénomène de diffraction existe-t-il dans d'autres domaines que celui de la lumière ? Si oui, donner un exemple avec un schéma explicatif.

3.3. Derrière la fente, à une distance D = 85 cm, les élèves disposent un écran perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière. Dessiner l'allure de ce qu'on observe sur l'écran **sur l'annexe à rendre avec la copie**.

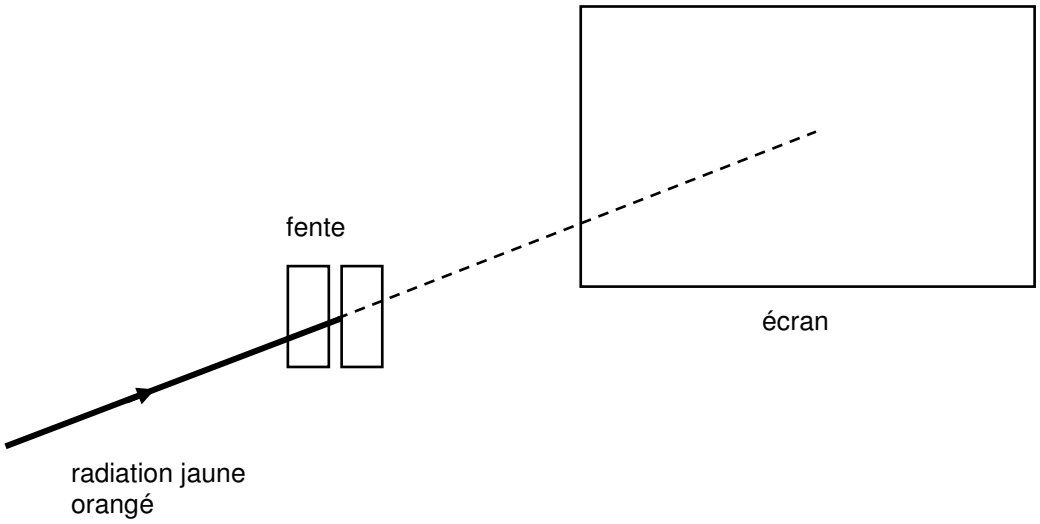
3.4. Dans la pratique, la figure de diffraction est peu lumineuse. La distance L, entre les deux extinctions de part et d'autre de la tache centrale, a néanmoins pu être mesurée à l'aide d'une lunette de visée. La valeur obtenue est L = 2,0 cm. Montrer que la longueur d'onde λ peut s'exprimer par $\lambda = \frac{aL}{2D}$. Faire l'application numérique sachant que la fente a une largeur a = 50 µm. Conclure.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

1.3



3.3



2007/09 Polynésie EXERCICE 3 : Le radon et ses effets néfastes (4 points)

Voici un extrait d'un article du journal Ouest-France du 18 septembre 2006 à propos du radon 222 :

« Ce gaz radioactif, inodore et incolore, issu des entrailles de la Terre, est la deuxième cause d'apparition du cancer du poumon, après le tabac.
[…]
Qu'est-ce que le radon ? C'est un gaz radioactif, sans odeur ni couleur, présent à l'état naturel. Il est issu de la désintégration de l'uranium 238. On peut le trouver partout à la surface de la Terre, principalement dans les régions granitiques. Quelques notions de chimie : l'uranium 238 se transforme en thorium, puis en radium et enfin en radon.
[…]
Comment mesure-t-on sa concentration ? On la calcule en Becquerel (Bq) par mètre cube d'air (unité de mesure de la radioactivité). Le seuil de précaution est de 400 Bq/m^3 et le seuil d'alerte de 1000 Bq/m^3.
[…]
Pourquoi est-il dangereux ? Radioactif, le radon laisse des traces parfois indélébiles dans l'organisme. Son inhalation augmente le risque de contracter un cancer. »

Données : Le tableau ci-dessous donne le nom, le symbole et le numéro atomique de quelques éléments.

Z	92	91	90	89	88	87	86	85
Symbole	U	Pa	Th	Ac	Ra	Fr	Rn	At
Nom	uranium	proactinium	thorium	actinium	radium	francium	radon	astate

Le radon dont il est question dans le texte est le radon 222.

1. De l'uranium 238 au radon 222

1.1. Écrire le symbole et donner la composition d'un noyau d'uranium 238.

1.2. L'uranium 238 présent dans le granit se désintègre naturellement. En vous aidant du texte et des données, écrire l'équation de désintégration. Montrer qu'il s'agit d'une radioactivité α.

1.3. Le thorium 234 est radioactif β^-.

1.3.1 Écrire l'équation de cette désintégration.

1.3.2. Le noyau fils crée est lui-même émetteur β^- formant ainsi de l'uranium 234. Montrer qu'une série de désintégrations α de l'uranium 234 conduit bien au radon 222.

1.3.3. Commenter alors la phrase « *Quelques notions de chimie : l'uranium 238 se transforme en thorium, puis en radium et enfin en radon* ».

2. Mesure de l'activité due au radon 222

Pour mesurer la concentration en radon dans une pièce, on prélève 120 mL d'air qu'on place dans une fiole où l'on a préalablement réalisé un vide partiel. La fiole est ensuite placée dans un détecteur qui compte le nombre total n_d de désintégrations α qu'on attribuera au seul radon 222. La durée de chaque comptage est $\Delta t = 500$ s.

2.1. La première mesure donne un nombre de désintégrations $n_{d0} = 68$ désintégrations pendant Δt. On recommence aussitôt une autre mesure, le résultat est $n_{d1} = 78$ désintégrations. Quel caractère de la désintégration radioactive est responsable de cet écart ?

2.2. On poursuit les mesures sur plusieurs jours, toujours avec la même durée de comptage, les résultats sont les suivants :

n_d	73	59	51	41	36	30	23	20	16	14
Date (en jours)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tracer sur papier millimétré **à rendre avec la copie**, la courbe donnant $n_d = f(t)$.
On choisira comme échelles : 1 cm $\leftrightarrow$ 0,5 jour et 1 cm $\leftrightarrow$ 5 désintégrations.

2.3. Déterminer à l'aide du graphique la demi-vie $t_{1/2}$ du radon 222.

2.4. La durée de comptage Δt est-elle adaptée à l'étude du radon 222 ?

2.5. Déterminer l'activité de l'échantillon à la date t = 0, c'est-à-dire lors du prélèvement.

2.6. La concentration en radon 222 dans la pièce où l'on a effectué le prélèvement est-elle dangereuse ?