National 09/2004 Exercice 3 DU CHLORE DANS L' EAU (7 POINTS)

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. Du chlore dans les eaux souterraines

Il existe deux principaux isotopes stables du chlore (dont les nombres de masse sont 35 et 37) trouvés dans les proportions respectives de 3 pour 1 et qui donnent aux atomes en vrac une masse molaire atomique apparente de 35,5 g.mol^{-1}.
Le chlore a 9 isotopes avec des nombres de masse s'étendant de 32 à 40. Seulement trois de ces isotopes existent à l'état naturel : le Cl-35 stable (75,77 %), le Cl-37 stable (24,23 %) et le Cl-36 radioactif. Le rapport du nombre de noyaux de Cl-36 au nombre total de noyaux de Cl présents dans l'environnement est de $7{,}0\times10^{-13}$ actuellement.
Le «chlore 36» (Cl-36) se désintègre essentiellement en « argon 36 » (Ar-36). La demi-vie du Cl-36 est de 301×10^{3} ans. Cette valeur le rend approprié pour dater géologiquement les eaux souterraines sur une durée de soixante mille à un million d'années.

D'après un article d'encyclopédie

Données :

- *Relation entre le temps de demi-vie $t_{1/2}$ et la constante radioactive λ : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\lambda}$*
- *Relation entre l'activité A d'un échantillon et le nombre moyen de noyaux N présent dans cet échantillon, à une date t donnée : $A(t) = \lambda . N(t)$*
- *1 an = $3{,}156\times10^{7}$ s*
- *Célérité de la lumière dans le vide : $c = 2{,}998\times10^{8}$ m.s^{-1}*
- *Masse molaire atomique du chlore : $M(Cl) = 35{,}5$ g.mol^{-1}*
- *Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}*
- *Masse et numéro atomique (ou nombre de charge) de quelques particules et noyaux:*

Particule ou noyau	*proton*	*neutron*	*chlore 36*	*argon 36*
Masse (10^{-27} kg)	*1,672 62*	*1,674 92*	*59,711 28*	
Z	*1*	*0*	*17*	*18*

1.1. *Dans l'article, l'auteur indique des valeurs 35 et 37 pour les isotopes stables du chlore.*
Que désignent plus précisément ces valeurs pour un noyau de chlore ?

1.2. Définir le terme « isotopes ».

1.3. Donner le symbole complet du noyau de « chlore 36 » et sa composition.

1.4. Calculer, en MeV, l'énergie de liaison E_{L1} d'un noyau de « chlore 36 ». Exprimer le résultat **final** avec quatre chiffres significatifs.
On rappelle que 1 eV = $1{,}602\times10^{-19}$ J.

1.5. *Le texte évoque la réaction de désintégration d'un noyau de « chlore 36 ».*
Écrire l'équation de cette réaction, en indiquant :
- les lois utilisées ;
- le type de radioactivité mise en jeu.

1.6. Donner la définition du temps de « demi-vie » $t_{1/2}$ du « chlore 36 ».

1.7. Constante radioactive

1.7.1. Déterminer, par analyse dimensionnelle, l'unité de la constante radioactive λ dans le système international.

1.7.2. Calculer la constante radioactive de l'isotope de « chlore 36 » en respectant l'unité de base du système international.

1.8. *Une bouteille contient un volume V= 1,5 L d'eau minérale. Sa teneur en ions chlorure est indiquée sur l'étiquette et vaut* $c_m = 13{,}5\ mg.L^{-1}$.

1.8.1. Calculer la quantité d'ions chlorure, en mol, dans l'eau de cette bouteille.

1.8.2. *On suppose que le rapport du nombre de noyaux de « chlore 36 » au nombre total de noyaux de chlore présents dans cette eau minérale est celui donné dans l'article.*
Montrer que le nombre N de noyaux de « chlore 36 » présents dans cette bouteille est $N = 2{,}4\times10^{8}$.

1.8.3. En déduire la valeur de l'activité en « chlore 36 » de l'eau que contient cette bouteille.

1.8.4. En déduire la valeur du nombre de désintégrations de noyaux de « chlore 36 » par jour.

1.9. Datation d'une eau souterraine

L'étude des isotopes radioactifs apporte des informations concernant la durée du transit souterrain d'une eau c'est-à-dire l'âge de la nappe phréatique. Les ions chlorure Cl^- *(aq) sont presque toujours présents dans les eaux minérales naturelles et ne sont que rarement impliqués dans les interactions eaux - rochers.* ***Dans les eaux de surface, le « chlore 36 » est renouvelé et la teneur en « chlore 36 » peut être supposée constante****, ce qui n'est pas le cas dans les eaux souterraines des nappes phréatiques. Le « chlore 36 », de demi vie* $3{,}01\times10^{5}$ *ans, est donc un traceur particulièrement adapté à l'étude des eaux souterraines anciennes.*
Pour dater des eaux plus récentes, on peut utiliser le « carbone 14 », de demi-vie $5{,}73\times10^{3}$ *ans, présent dans les ions carbonate* CO_3^{2-} *(aq) dissous par exemple.*

1.9.1. Loi de décroissance radioactive.
On considère un échantillon, de volume V donné, d'eau issue d'une nappe phréatique.
On note :

- N_0 *le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » présents dans cet échantillon à l'instant de date* $t_0 = 0$ *s de la constitution de la nappe.*
- *N(t) le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » dans l'eau extraite aujourd'hui de cette nappe et donc non renouvelée en « chlore 36 ».*

Écrire la loi de décroissance radioactive liant N(t), N_0 et $t_{1/2}$.

1.9.2. Datation d'une eau souterraine.
On admet que N_0 *est égal au nombre moyen de noyaux de «chlore 36 » présents dans un échantillon de même volume V d'eau de surface.*
Déduire de la loi de décroissance écrite précédemment l'âge d'une nappe phréatique dont l'eau non renouvelée ne contient plus que 38 % du nombre de noyaux de « chlore 36 » trouvée dans les eaux de surface.
Pourquoi ne pas avoir utilisé le « carbone 14 » pour dater cette nappe phréatique ?

2. Du chlore dans l'eau de Javel

L'eau de Javel, produit courant et bon marché, est une solution aqueuse contenant entre autres des ions hypochlorite ClO^-*(aq) et des ions chlorure* Cl^-*(aq). Outre ses propriétés désinfectantes (c'est un bactéricide puissant), l'eau de javel est utilisée pour son pouvoir «blanchissant», lié à l'action oxydante de l'ion hypochlorite sur de nombreux colorants.*

L'eau de Javel se décompose lentement selon une transformation totale modélisée par la réaction d'équation :

$$2ClO^-(aq) = 2\,Cl^-(aq) + O_2(g) \qquad \textbf{\textit{réaction (1)}}$$

On se propose d'étudier la décomposition d'une eau de Javel.
Pour suivre l'évolution de cette transformation, on dilue une solution commerciale S_0 afin d'obtenir un volume V = 250 mL d'une solution S_1 d'eau de Javel dix fois moins concentrée que S_0. On verse V_1 = 20,0 mL de la solution S_1 dans un ballon.
À l'instant de date t_0 = 0 s où l'on déclenche le chronomètre, on ajoute, sans variation de volume, une pointe de spatule de chlorure de cobalt dans la solution et on bouche le ballon. L'ion cobalt $Co^{2+}(aq)$ est un catalyseur de la réaction (1).
Pour suivre l'évolution de la transformation qui se déroule, on mesure, avec un dispositif adapté, la pression p du gaz dans le ballon. On néglige la quantité de dioxygène dissoute dans l'eau par rapport à la quantité de dioxygène produite. La température T est maintenue constante et le volume V_0 occupé par le gaz dans le ballon est constant : T = 296 K et V_0 = 275 mL

t (min)	*0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*4,0*	*5,0*	*8,0*	*11,0*	*13,0*	…	*145*	*427*	*1308*	*1757*	*1896*
p(t) (10^2 Pa)	*1020*	*1038*	*1038*	*1055*	*1063*	*1068*	*1078*	*1084*	*1086*	…	*1103*	*1108*	*1111*	*1112*	*1112*

La verrerie mise à disposition est en partie la suivante :
- *fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL ;*
- *pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL ;*
- *pipettes graduées de 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL ;*
- *éprouvettes graduées de 10 mL, 20 mL, 250 mL, 500 mL.*

2.1. Quels matériels, pris dans la verrerie mise à disposition, doit-on utiliser pour préparer S_1 ?

2.2. Avancement de la réaction

2.2.1. On note :
- n_1 la quantité initiale d'ions hypochlorite dans le volume V_1 de solution dans le ballon ;
- n_2 la quantité initiale d'ions chlorure dans ce même volume de solution ;
- n_3 la quantité initiale de dioxygène présent dans le ballon.

Compléter la dernière ligne du tableau d'évolution du système chimique, **de l'annexe à rendre avec la copie** (aucune application numérique n'est demandée).

2.2.2. *En supposant que le dioxygène $O_2(g)$ est un gaz parfait, on montre que l'expression de l'avancement x(t) de la réaction à l'instant de date t en fonction de p(t), $p(t_0 = 0)$, T et V_o est :*

$$x(t) = \frac{[p(t) - p(t_0 = 0)].V_0}{R.T} \text{ avec } R = 8{,}314\ Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}.$$

Calculer $x(t_1)$ à l'instant de date t_1 = 11,0 min.

2.3. Exploitation des résultats

À partir des valeurs calculées de l'avancement x, on trace la courbe ***de l'annexe (à rendre avec la copie)*** *Elle représente l'évolution, au cours du temps, de l'avancement x de la réaction qui se déroule dans le ballon.*

2.3.1. Définir à l'instant de date t, par une relation littérale, la vitesse v(t) de la réaction qui a lieu dans le ballon.

2.3.2. Comment évolue v(t) au cours du temps ? Justifier la réponse, sans calcul, en utilisant le graphique.

2.3.3. Citer le facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse v(t) de la réaction au cours du temps.

2.3.4. Définir le temps de demi-réaction.

2.3.5. *La valeur de l'avancement final déterminée expérimentalement est $x_f = 1{,}04 \times 10^{-3}$ mol.*
En utilisant cette valeur, déterminer graphiquement une valeur approchée du temps de demi-réaction. On fera apparaître clairement, sur la courbe **de l'annexe (à rendre avec la copie**), la méthode utilisée.

ANNEXE

Tableau d'évolution

Équation de la réaction		$2\ ClO^-\ (aq)$ =	$2\ Cl^-\ (aq)$ +	$O_2\ (g)$
État du système	Avancement (mol)	n_{ClO^-} (mol)	n_{Cl^-} (mol)	n_{O_2} (mol)
État initial	0	n_1	n_2	n_3
Au cours de la transformation	x			

Évolution au cours du temps de l'avancement d'une réaction de décomposition de l'eau de Javel

