

## Partie chimie

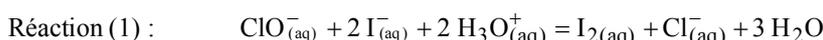
## I) L'eau de Javel

## A) Définition du degré chlorométrique

- 1) Si la transformation chimique est totale  $n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{Cl}_2} = \frac{d_{\text{chl}} \times V_{\text{sol}}}{V_m} \rightarrow [\text{ClO}^-] = \frac{d_{\text{chl}}}{V_m}$
- 2) Application : extrait à 48° chl  $\rightarrow [\text{ClO}^-] = 2,14 \text{ mol.L}^{-1}$
- 3) eau de Javel à 12° chl  $\rightarrow [\text{ClO}^-] = 12 / 22,4 = 0,54 \text{ mol.L}^{-1}$

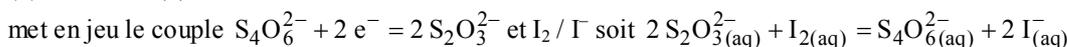
## B) Détermination du degré chlorométrique

## 1) Analyse du protocole



La coloration brune qui apparaît est à associer à la formation du diiode<sup>1</sup> ; l'ion iodure en excès rend la consommation de l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  totale.

## (b) Réaction (2) :



(c) Verrerie : Pour l'eau distillée une éprouvette graduée de 50 ou 100 mL, voire un simple becher gradué de 100 mL suffit car ce volume est approximatif ; pour les 2 mL d'eau de Javel une pipette jaugée ou graduée et un pipeteur s'imposent car ce volume doit être connu avec précision.

(d) Schéma du dispositif : voir figure ci-contre.

(e) L'empois d'amidon, qui n'est ajouté qu'en fin de titrage, permet de mieux apprécier le changement de couleur qui accompagne le passage par le point d'équivalence de la transformation chimique de titrage, au moment où le diiode devient le réactif limitant.

(f) Equivalence : Etat dans lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ou pour lequel on a un changement de réactif limitant, donc ici quand on a introduit juste ce qu'il faut de thiosulfate pour consommer tout le diiode, car une réaction utilisée pour un titrage doit être une transformation chimique totale ;

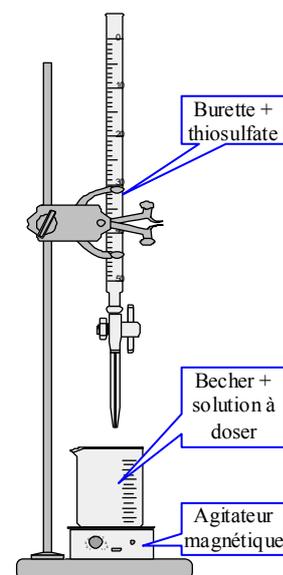
d'où  $n_{\text{I}_2} = \chi_f = \frac{C_2 \cdot V_{2,E}}{2}$  De l'équation de la réaction (1) on tire que la quantité d'ion hypochlorite introduite par le volume  $V_1$  d'eau de Javel est

$$C_1 \cdot V_1 = n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2} = \frac{C_2 \cdot V_{2,E}}{2} \text{ soit } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2,E}}{2 \cdot V_1}$$

- 2) Résultat d'un titrage :  $V_2 = 19,9 \text{ mL}$  ;  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V_1 = 2 \text{ mL}$ .

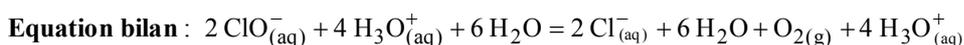
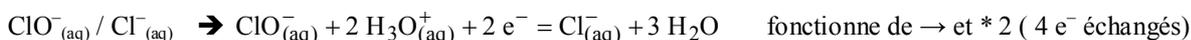
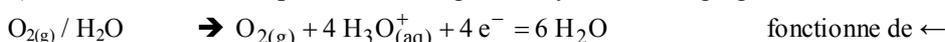
Concentration molaire de l'eau de Javel  $\rightarrow C_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Degré chlorométrique :  $d_{\text{chl}} = C_1 \cdot V_m = 0,50 \cdot 22,4 = 11,14^\circ \text{ chl}$ . soit un peu moins qu'annoncé sur l'étiquette.



## C) Stabilité d'une eau de Javel.

1) Ecriture des demi-équations des couples d'oxydoréduction proposés.



se ramène à  $2 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})}$  équation (3)

2) Etude de l'extrait à 48° chl. à 40°C.

(a) Tableau d'avancement de la transformation chimique.

(b) Vitesse volumique :  $v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\chi}{dt}$  en  $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

(c) D'après le tableau d'avancement  $n_{\text{ClO}^-} = n_i - 2\chi$  qu'on

dérive par rapport au temps :  $\frac{dn_{\text{ClO}^-}}{dt} = \frac{d(n_i - 2\chi)}{dt} = -2 \frac{d\chi}{dt}$

	Av <sup>t</sup>	$2 \text{ClO}^- = 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$		
E. Ini.	0	$n_i$	0	0
E. inter.	$\chi$	$n_i - 2\chi$	$2\chi$	$\chi$
E. max.	$\chi_{\text{max}}$	$n_i - 2\chi_{\text{max}} = 0$	$2\chi_{\text{max}}$	$\chi_{\text{max}}$

$$\text{soit } v_{\text{vol}} = -\frac{1}{2 \cdot V} \cdot \frac{dn_{\text{ClO}^-}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$$

<sup>1</sup> En présence de l'ion iodure, cette coloration est renforcée par suite de la formation de l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$

(d) **Détermination graphique** à la date 12 semaines. La  $[\text{ClO}^-]_{12 \text{ sem}} = 0,85 \text{ mol/L}$  et la tangente coupe l'axe

horizontal à 28 sem. On a donc une pente  $\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{-0,85}{28-12} = -5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}\text{sem}^{-1}$  et la vitesse volumique à 12 semaines est  $\approx 0,26$  à  $0,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{sem}^{-1}$ .

### 3) Facteurs cinétiques mis en évidence :

- **La température** : pour un même degré chlorométrique, la vitesse de décomposition croît quand la température s'élève.
- **La lumière** : pour une même concentration (12° chl) et une même température (40 C) la décomposition est plus rapide en présence de la lumière qu'à l'obscurité.
- **La concentration** : pour une même température (20°C), à l'abri de la lumière, la vitesse moyenne de décomposition sur 20 semaines est de 0,45 mol/L.sem pour 48°chl tandis qu'elle est de 0,01 mol/L.sem pour 12° chl.

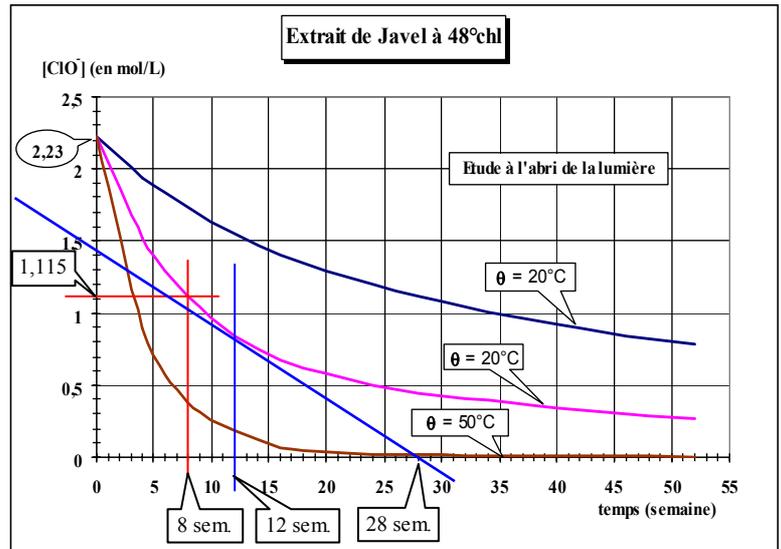
### 4) Temps de demi réaction.

(a) **Définition** : temps au bout duquel l'avancement vaut la moitié de l'avancement final.

(b) A 40°C pour l'extrait 48°chl. :  $t_{1/2}$  pour  $[\text{ClO}^-] = 2,23 / 2 = 1,115 \text{ mol/L} \rightarrow t_{1/2} = 7,5 \text{ sem.}$   
 pour l'eau de Javel à 12,5° chl  $[\text{ClO}^-] = 0,54 / 2 = 0,27 \text{ mol/L}$  on sort du graphe connu donc  $t_{1/2} > 52 \text{ sem.}$   
 Ce qui confirme le rôle du facteur cinétique concentration.

### 5) Si on tolère une perte de 10% on accepte à 20°C :

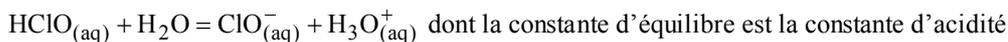
- Pour un extrait qu'il ne titre plus que 90% de sa valeur initiale soit  $0,9 \cdot 2,23 = 2,0 \text{ mol/L}$  ce qui se produit au bout de 4 semaines.
- Pour l'eau de Javel qu'elle ne titre plus que 90% de 0,54 soit 0,486 mol/L ce qui se produit au bout de 34 semaines.



## D) La liqueur de Dakin

### 1) L'eau de Javel et son caractère acido-basique

(a) Un acide étant capable de céder un proton, si la base conjuguée est  $\text{ClO}^-$  alors l'acide est  $\text{HClO}$  (acide hypochloreux) et mis en solution aqueuse, ce couple conduit à un équilibre défini par la réaction :



$$K_{A1} = \frac{[\text{ClO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HClO}]_f} = 3,2 \cdot 10^{-8} \quad \& \quad \text{p}K_{A1} = -\log K_{A1} = 7,5$$

(b) **Allure du diagramme** de distribution ou **domaines** de prédominances du couple  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$

$$\text{D'après } \text{p}K_{A1} = \text{pH} - \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

Si  $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$  on a  $\text{p}K_{A1} = \text{pH} = 7,5$ .

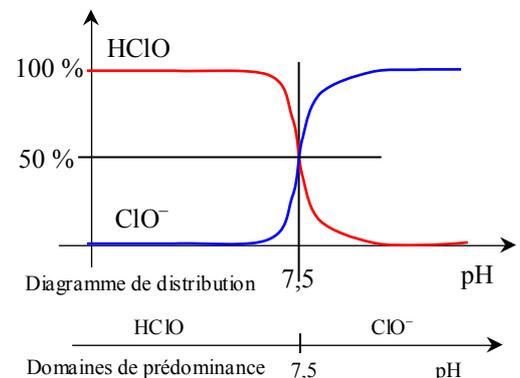
La forme basique  $\text{ClO}^-$  est l'espèce majoritaire pour  $\text{pH} > \text{p}K_{A1} = 7,5$  et minoritaire pour  $\text{pH} < \text{p}K_{A1} = 7,5$ .

D'où l'allure du diagramme ci-contre.

(c) **Rapport des concentrations** des formes basique et acide du couple à  $\text{pH} = 10,9$  :

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_{A1}}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}} = 10^{10,9 - 7,5} \approx 2500$$

La forme basique hypochlorite est donc largement majoritaire dans la solution d'eau de Javel à ce  $\text{pH} = 10,9$ .



### 2) Propriété du Daquin

(a) **Le couple  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$**  correspond à l'échange de proton :  $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  conduit à une réaction avec l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  (capteur de proton) selon l'équation bilan :  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

(b) **Constante d'équilibre** de cette réaction :

$$K_E = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f \times [\text{HO}^-]_f} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f \times [\text{HO}^-]_f} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f \times K_{\text{eau}}} = \frac{K_{A2}}{K_{\text{eau}}}$$

$$K_E = 10^{14 - pK_{A2}} = 10^{14 - 10,3} = 10^{3,7} \approx 5000$$

Cette réaction est donc très déplacée dans le sens  $\rightarrow$  favorable à la formation du carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$

(c) **Le pH = 9,4** de la solution de Daquin est inférieur à celui de la solution de Javel  $\text{J}_2$  ayant la même concentration du fait de la présence de l'hydrogénocarbonate qui « acidifie » la solution et donc la rend moins basique. Pour ce pH

le rapport des formes hypochlorite à acide hypochloreux devient :  $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{pH - pK_{A1}} = 10^{9,4 - 7,5} \approx 80$

(d) **La forme acide HClO** est donc nettement **plus abondante** dans la solution de Daquin que dans la solution d'eau de Javel de même concentration, or c'est l'espèce la plus active sur le plan bactéricide et virucide, ce qui explique la plus grande efficacité du Daquin comme agent désinfectant.

## Partie physique

### II) Datation par le carbone 14

#### A) Réactions nucléaires dans la haute atmosphère

- Notation**  ${}^1_1\text{H}$  pour le proton : c'est un nucléon  $\Rightarrow A=1$ , il est porteur d'une charge +e  $\Rightarrow Z=1$  qui correspond à l'élément hydrogène dont il est le noyau.
- Equation de la réaction nucléaire** :  ${}_0^1\text{n} + {}_7^{14}\text{N} \rightarrow {}_Z^A\text{Y} + {}_1^1\text{H}$ 
  - 1<sup>ère</sup> loi** : conservation de la charge électrique :  $0 + 7 = Z + 1 \Rightarrow Z = 6$
  - 2<sup>ème</sup> loi** : conservation du nombre de nucléons :  $1 + 14 = A + 1 \Rightarrow A = 14$
- L'élément Z = 6** est le carbone, A = 14 (donc 14-6 = 8 neutrons) est bien le carbone 14  ${}^{14}_6\text{C}$
- Désintégration du carbone 14** :
  - L'émission d'un électron (c.f. texte) est caractéristique de la **radioactivité  $\beta^-$**  selon l'équation :  ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_{-1}\text{e} + {}^{14}_7\text{Y}$
  - L'élément Z = 7** est l'azote :  ${}^{14}_7\text{N}$  qui a ainsi été régénéré.

#### B) Phénomène de décroissance radioactive.

- La demi-vie** est le temps au bout duquel un échantillon de noyaux radioactifs voit son nombre de noyaux divisé par 2.
- Constante radioactive** : le nombre de noyaux radioactifs suit une loi du type  $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$  dans laquelle  $\lambda$  est la constante radioactive qui exprime la probabilité qu'a un noyau de se désintégrer.
  - Relation avec la période**  $T_{1/2}$  :  $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$  et
 
$$N(t + T_{1/2}) = \frac{N(t)}{2} = \frac{N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda(t + T_{1/2})} = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \cdot e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} = N(t) \cdot e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda \cdot T_{1/2}}$$

$$\Rightarrow 2 = e^{\lambda \cdot T_{1/2}} \text{ soit } \lambda \cdot T_{1/2} = \text{Ln } 2.$$
  - Dimension** :  $\text{Ln } 2$  est sans dimension  $\Rightarrow [\lambda] = [T]^{-1}$  soit  $\lambda$  en  $\text{s}^{-1}$  dans le S.I.
  - Valeur de la constante** : d'après le texte  $T_{1/2} = 5570$  ans
 
$$\Rightarrow \lambda = \frac{\text{Ln } 2}{T_{1/2}} = \frac{\text{Ln } 2}{5570 \times 365 \times 24 \times 3600} = 3,95 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \approx 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$
- Nombre moyen de désintégrations** pendant une durée  $\Delta t$  courte devant la demi-vie.
  - Ce nombre est proportionnel** au nombre de noyaux initial, à la durée de détection  $\Delta t$  et dépend de la nature du noyau par la constante radioactive  $\lambda \Rightarrow -\Delta N = \lambda \cdot N \cdot \Delta t$
  - Au moment de la mort** de l'organisme, 1 g de carbone contient  $N_0 = 6,8 \cdot 10^{10}$  atomes de  ${}^{14}\text{C}$  soit un nombre de désintégrations de  $-\Delta N_{\text{min}} = \lambda \cdot N_0 \cdot \Delta t = 4,0 \cdot 10^{-12} \cdot 6,8 \cdot 10^{10} \cdot 60 = 16$  désintégrations par minute.
  - Pour une durée  $\Delta t = 1$  s** le nombre de désintégrations devient  $\frac{-\Delta N_{\text{min}}}{\Delta t} = \frac{16}{60} = 0,26 \text{ Bq}$ .  
La quantité ainsi calculée, nombre de désintégrations par unité de temps, n'est rien d'autre que **l'activité** d'un échantillon de 1g et s'exprime **en Becquerel (Bq)**.

## C) Datation au carbone 14

- 1) **Compte tenu de la durée** du bombardement de la Terre par le rayonnement cosmique et de la période du carbone 14, il s'est établi un **équilibre** entre la formation de ces noyaux radioactifs et leur disparition, qui explique la teneur constante du carbone naturel en  $^{14}\text{C}$  quelles que soient les transformations chimiques dans lesquelles il est impliqué, en particulier dans la photosynthèse et la respiration des organismes vivants qui ont donc une teneur également constante en  $^{14}\text{C}$  tant qu'ils ont des échanges avec leur milieu de vie.
- 2) **A la mort d'un organisme**, les échanges cessent, le stock de  $^{14}\text{C}$  ne peut plus être renouvelé et la décroissance se met en place selon la loi énoncée précédemment.
- 3) **Dans un échantillon** on mesure 10 désintégrations par minute et par g de carbone.
  - (a) **Nombre de noyaux de  $^{14}\text{C}$**  dans cet échantillon :

$$\text{On dispose de la relation } -\Delta N = \lambda \cdot N \cdot \Delta t \rightarrow N(t) = \frac{-\Delta N}{\lambda \cdot \Delta t} = \frac{10}{4,0 \cdot 10^{-12} \times 60} = 4,22 \cdot 10^{10} \text{ atomes } ^{14}\text{C}$$

$$(b) \text{ Age : d'après la loi de décroissance : } N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \rightarrow \lambda \cdot t = \text{Ln} \left( \frac{N_0}{N(t)} \right) \text{ avec } \text{Ln} \left( \frac{6,8 \cdot 10^{10}}{4,22 \cdot 10^{10}} \right) = 0,476$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \text{Ln} \left( \frac{N_0}{N(t)} \right) = T_{1/2} \cdot \frac{\text{Ln} \left( \frac{N_0}{N(t)} \right)}{\text{Ln} 2} \rightarrow t = \frac{0,476}{\lambda} = T_{1/2} * \frac{0,476}{\text{Ln} 2} = 0,687 \times T_{1/2} = 3826 \text{ ans} \# 3830 \text{ ans}$$

## III) Les ondes ultrasonores

Valeur de la célérité des ultrasons dans l'air à 25°C :  $v_{\text{air}} = 340 \text{ m.s}^{-1}$ .

La fréquence  $f$  de l'émetteur est réglée à la valeur 40 kHz, on utilise cette source dans l'air à 25°C.

## A) Les ondes ultrasonores dans l'air ;

- 1) Une onde mécanique est une **déformation** du milieu qui se propage, **sans transport de matière**.
- 2) **La longueur d'onde** est la distance parcourue par l'onde pendant une période :
 
$$\lambda = v_{\text{air}} \cdot T = \frac{v_{\text{air}}}{f} = \frac{340}{40 \cdot 10^3} = 8,5 \text{ mm}$$
- 3) **Le retard** est le temps mis par l'onde pour parcourir la distance  $d$  soit  $\theta = \frac{d}{v_{\text{air}}} = \frac{0,5}{340} = 1,47 \text{ ms}$
- 4) **Une telle durée pourra être mesurée** grâce à un **oscillographe** dont la voie 1 détecte l'émission de l'onde par la source, tandis que la voie 2 détecte l'onde à la distance  $d = 0,50 \text{ m}$ . (Un balayage de 0,5 ms/div permettra de voir un décalage de 1,5 divisions sur un oscillographe usuel).
- 5) **Utilisation d'une fente** réglable sur le trajet de l'onde.
  - (a) L'observation de maxima et de minima selon des directions éloignées de l'axe d'émission vers la fente source, est le **phénomène de diffraction**, caractéristique des phénomènes ondulatoires. Il est nettement mis en évidence quand la largeur de l'ouverture est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde (ici 40 mm pour 8,5 mm soit moins de 5  $\lambda$ ).
  - (b) **Si on réduit la largeur** de la fente à 20 mm soit environ 2,5  $\lambda$  le phénomène augmente et l'angle  $\alpha$  situant le premier maximum augmente.

## B) Principe du sonar :

Pour la fréquence  $f' = 20 \text{ kHz}$ , la longueur d'onde dans le milieu marin est  $\lambda' = 7,5 \text{ cm}$ .

- 1) **Célérité des ultrasons** dans l'eau de mer :  $\lambda' = v_{\text{eau}} \cdot T' = \frac{v_{\text{eau}}}{f'}$   $\rightarrow v_{\text{eau}} = \lambda' \cdot f' = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^3 = 1500 \text{ m/s}$ .
- 2) **L'émetteur génère des trains d'ondes** de durée  $T_2 = 10 \text{ ms}$  (durée du train d'ondes  $S_0$  ou  $S_1$ ), de période ultrasonore  $T' = 1 / f' = 50 \mu\text{s}$  (visualisation agrandie de  $S_0$ ), avec une période de salves  $T = 1 \text{ s}$  (intervalle de temps entre l'émission de  $S_0$  et celle de  $S_1$ ).
- 3) On considère que **le trajet effectué** par l'onde (de l'émetteur vers le fond marin puis, après réflexion, du fond marin vers le récepteur) se fait quasiment **selon la verticale**.
  - (a) **L'intervalle de temps  $\Delta t$**  entre  $S_0$  et  $E_0$  correspond à la durée d'un aller-retour entre l'émetteur – le fond marin – le récepteur donc au trajet 2D.  
On a donc  $2D = \Delta t * v_{\text{eau}}$ , soit une profondeur  $D = 0,10 * 1500 / 2 = 75 \text{ m}$ .
  - (b) **Les échos multiples**  $E_1, E_2, E_4$  etc... se retrouvent au bout de la même durée  $\Delta t$ , ils correspondent donc à des trains d'ondes ayant fait 2 puis 3 puis 4 etc... aller-retours supplémentaires. Ce que corrobore le fait que ces échos supplémentaires sont de plus en plus **atténués** du fait de l'**absorption** par l'eau et par le fond (la réflexion ne se fait pas avec une efficacité de 100%).