

SÉANCE DE SPÉCIALITÉ N°6 : DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

vvc

Compétences travaillées

Compétences	Niveau validé
Analyser :	A B C D
Réaliser :	A B C D
Mobiliser et Exploiter ses connaissances :	A B C D
Mettre en œuvre une démarche expérimentale :	A B C D
Valider :	A B C D

Mots-clefs « eau potable » et « surveillance et lutte contre les pollutions ».

I. Activité documentaire : la pollution aux plastiques, le 8^{ème} continent (15 min)

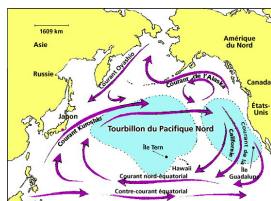
C'est par millions de tonnes que les matières plastiques sont aujourd'hui produites, puis rejetées après usage. Comment les déchets plastiques se retrouvent-ils dans l'environnement ?

I.1. Document 1 : les déchets plastiques

Annuellement, plus de 260 millions de tonnes de matières plastiques sont produites. Après usage, la moitié est mise en décharge ou brûlée, 20 % sont transformés en biens à longue durée de vie, 5 % sont recyclés et 25 % sont rejetés dans l'environnement. Les plastiques représentent ainsi plus de 80 % des déchets océaniques.

Sur le plan écologique, ce problème n'a pas été jugé inquiétant pendant des décennies, du fait de la grande inertie chimique des polymères et de leur supposée non-toxicité. Pourtant, les animaux marins, qui ne différencient pas les matières plastiques de leur nourriture, en meurent. De plus, par photodégradation, une bouteille plastique peut se fractionner en des particules très petites (jusqu'à 20 μm). Certains organismes marins les ingèrent alors comme du plancton.

I.2. Document 2 : la gyre du Pacifique Nord



À des milliers de kilomètres des côtes, la gyre du Pacifique Nord, piège les débris. Ce continent de déchets, dont certains estiment la surface à 4 fois celle de la France, concentre plus de 5 kg de fragments de matières plastiques par km^2 . Ceux-ci ont une taille moyenne d'un millimètre et on les retrouve jusqu'à 30 m de profondeur. Une zone similaire a été découverte dans l'Atlantique Nord.

I.3. Document 3 : les additifs

Divers additifs sont ajoutés lors de la fabrication d'un polymère afin d'en améliorer les propriétés. Les phtalates, utilisés pour assouplir les matières plastiques, troubleraient la fécondité masculine. Uhydrure de tributylétain, un stabilisateur, agirait comme une hormone sexuelle. Le bisphénol A, utilisé comme antioxydant, est un perturbateur endocrinien.

En outre, un grand nombre de polluants organiques persistants présents dans l'eau de mer, comme les PCB, se concentrent dans les matières plastiques.

Les particules plastiques peuvent alors présenter des concentrations en polluants hydrophobes plus d'un million de fois supérieures à l'eau de mer environnante. Ces xénobiotiques, difficilement biodégradables, s'accumulent dans les tissus des animaux et contaminent la

chaîne alimentaire.

a. Pourquoi dit-on que les polymères sont chimiquement inertes ? Quelle conséquence cette assertion a-t-elle eu sur la gestion de leur pollution ?

b. Que sont les PCB ? Quels en sont les dangers ? Justifier qu'ils sont hydrophobes et qu'ils se concentrent dans les matières plastiques.

c. Pourquoi les matières plastiques peuvent-elles être dangereuses pour l'homme et l'environnement ?

d. Bilan : Sous quelle forme trouve-t-on majoritairement les matières plastiques dans les océans ? Pourquoi se concentrent-elles dans des zones particulières des océans ?

II. Activité expérimentale : rôle de la force de Coriolis, due à la rotation de la Terre (15 min)

II.1. Mouvement d'un glaçon

- Sur un disque horizontal tournant à vitesse constante, lancer un glaçon à l'éosine en direction de l'axe de rotation.
- Observer le mouvement de l'objet dans le référentiel fixe du laboratoire, supposé galiléen.

e. La trajectoire du glaçon est-elle rectiligne dans le référentiel du laboratoire ?

f. Préciser le sens de déviation du glaçon en fonction du sens de rotation du disque.

II.2. La force de Coriolis

La force de Coriolis est une force d'inertie qui s'exerce sur tout corps en mouvement dans un référentiel en rotation par rapport à un référentiel galiléen. Elle s'exerce perpendiculairement au mouvement. Cette force peut être qualifiée de fictive, car elle ne résulte pas de l'interaction entre deux objets.

Pour un observateur placé dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, le glaçon ne subit que deux forces (poids et réaction du support) qui se compensent : le mouvement est rectiligne et uniforme.

Pour un observateur placé sur le disque tournant, le mouvement n'est pas rectiligne et uniforme, les forces s'appliquant sur le glaçon ne se compensent pas : cela est dû à la force de Coriolis.

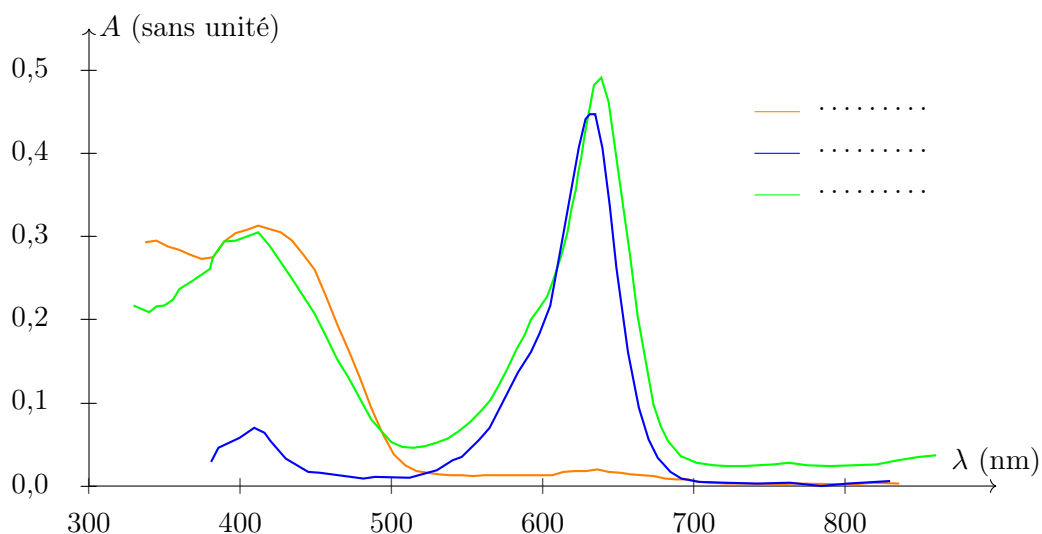
II.3. Application : le *Gulf Stream*

Le *Gulf Stream* est un courant océanique qui prend sa source entre la Floride et les Bahamas, parcourt l'océan Atlantique en remontant vers le Groenland après avoir longé les côtes européennes.

Le *Gulf Stream* remonte vers le nord, où il est dévié par la force de Coriolis vers la droite de son mouvement, c'est-à-dire vers l'est.

II.3.).1 Pour aller plus loin... Exercice 16.1.

III. Activité expérimentale : dosage spectrophotométrique d'un sirop de menthe (1 h)



Objectif Réaliser le dosage d'un des colorants du sirop de menthe, par étalonnage spectrophotométrique.

III.1. Spectre d'absorption $A = f(\lambda)$

Le graphe $A = f(\lambda)$ ci-dessus représente les spectres d'absorption :

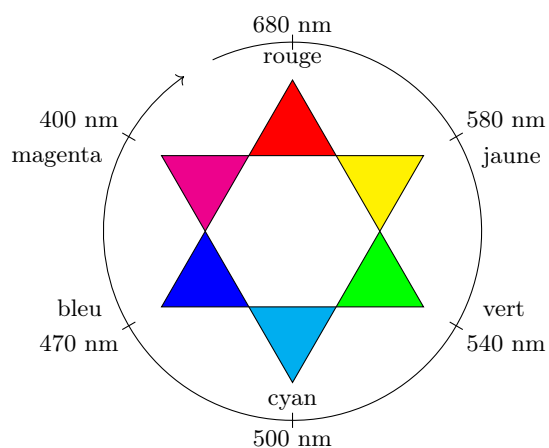
- d'une solution de jaune tartrazine (E102) ;
- d'une solution de bleu patenté (E131) ;
- d'une solution d'un sirop de menthe.

Complétez sa légende.

g. Pour quelle longueur d'onde l'absorbance de la solution de jaune tartrazine est-elle maximale ?

h. En utilisant l'étoile des couleurs complémentaires, justifier la teinte jaune de la solution.

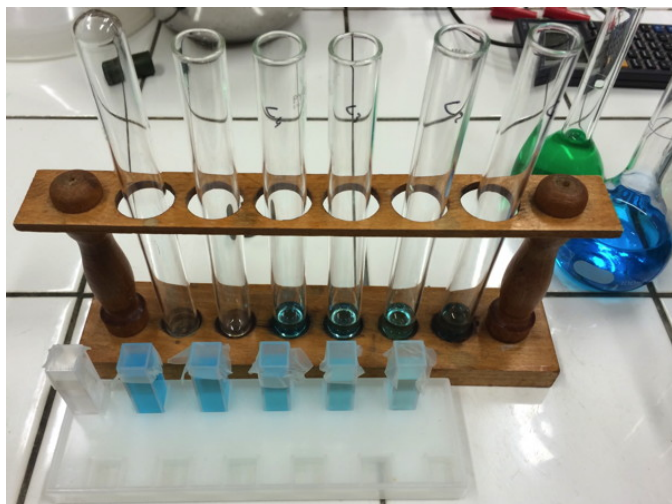
Étoile chromatique



i. Répondre aux mêmes questions pour la solution de bleu patenté.

j. Pourquoi peut-on affirmer que ces deux colorants sont présents dans le sirop de menthe ?

III.2. Préparation de l'échelle de teinte



On souhaite préparer 5 solutions filles à partir d'une solution mère S_0 de bleu patenté de concentration massique $t_0 = 4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

k. Établir les relations permettant de calculer le volume d'eau distillée V_{eau} et le volume V_0 de solution mère S_0 à utiliser pour préparer les 5 solutions (on néglige les variations de volume lors de la dilution). Recopier et compléter le tableau !

Préparer les solutions filles selon le tableau suivant. Le volume de solution mère et le volume d'eau distillée sont mesurés avec deux burettes graduées. Ne pas oublier d'homogénéiser en fin de préparation !

$t \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{fil}} \text{ (mL)}$	$V_0 \text{ (mL)}$	A
0,8	5		
1,6	5		
2,4	5		
3,2	5		
4,0	5		

III.3. Mesures de l'absorbance

Brancher le colorimètre sur l'alimentation continue, éventuellement en utilisant les câbles de rallonge.



1. Quelle longueur d'onde doit-on choisir pour mesurer l'absorbance due à la tartrazine seule dans le sirop de menthe ? Justifier la réponse.

Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde précédente.



Se place en transmittance (câble bleu) afin de réaliser le 1 de transmittance (ou 100 %, ce qui va automatiquement correspondre au zéro d'absorbance), avec une cuve contenant de l'eau distillée. C'est le « blanc ».



Changer pour une mesure d'absorbance (câble jaune).



Ôter la cuve contenant l'eau distillée, se procurer une deuxième cuve propre. Mesurer les absorbances des solutions filles, en commençant par la solution la moins concentrée, et en rinçant avec chaque solution à chaque remplissage de la cuve. Compléter le tableau de mesure précédent.

m. Pourquoi commencer par la solution fille la moins concentrée ?

III.4. Tracé de la courbe d'étalonnage

Sur papier millimétré, construire le graphe $A = f(\lambda)$ et tracer une droite d'étalonnage moyenne.

n. En mode statistique deux variables de votre calculatrice, entrer les valeurs de titre massique et d'absorbance, et donner la pente et le coefficient de corrélation R^2 de la régression linéaire.

III.5. Détermination de la concentration en colorant bleu patenté dans le sirop de menthe

On dispose d'un sirop de menthe dilué dix fois, ainsi qu'une dernière et troisième cuve propre.

o. Établir un protocole opératoire permettant de déterminer la concentration massique du bleu patenté et de la tartrazine dans le sirop de menthe.

Après accord du professeur, le mettre en œuvre.

p. En déduire la concentration du colorant bleu dans le sirop de menthe.

q. Un verre de menthe a un volume de 20 mL. L'étiquette du sirop indique 1 volume de menthe pour 7 volumes d'eau. La DJA (dose journalière admissible) est de 5,0 mg par kg de masse corporelle pour le bleu patenté. Combien de sirop de menthe faut-il boire pour risquer de dépasser la DJA ?

III.5.).1 Pour aller plus loin... Exercices [15.3], [16.2] et [16.3].

IV. Eau, environnement & ressources : un résumé

ÉCHANGES DE PROTONS

Concentration molaire La concentration molaire c , en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), est égale à la quantité de matière n en mole (mol) divisée par le volume V en litre (L) :

$$c = \frac{n}{V}$$

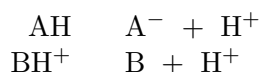
Concentration massique La concentration massique t , en gramme par litre ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), est égale à la masse m en gramme (g) divisée par le volume V en litre (L) :

$$t = \frac{m}{V}$$

Et du coup :

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow c = \frac{t}{M}$$

Bronstéd Selon Bronstéd, un acide AH ou BH^+ est une espèce susceptible de céder un proton H^+ :



Inversement, une base est une espèce A^- ou B susceptible de capter un proton H^+ .

Formellement, on dit qu'entre un acide et une base la particule échangée est le proton H^+ . On parle de demi-équations pour les équations formelles qui font apparaître H^+ .

Couples acide-base Lorsqu'un acide AH cède un proton, il se transforme en sa base conjuguée A^- . Les deux espèces forment un couple acide-base :



Définition du pH Le pH est par définition égal à l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$, exprimée en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Inversement, la concentration en ions oxonium est égale à la puissance de dix de l'opposé du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Sans unité, le pH est toujours exprimé avec un seul chiffre après la virgule, lorsqu'il est mesuré au pH-mètre.

Étalonnage du pH-mètre Voyez le TP de chimie pour la méthode d'étalonnage d'un pH-mètre.

Équilibre chimique Un système chimique est dans un état d'équilibre lorsque les réactifs et les produits coexistent à l'état final dans des concentrations constantes. L'équation de la réaction s'écrit alors avec une double flèche (\rightleftharpoons), les deux réactions inverses l'une de l'autre pouvant se produire simultanément dans le système.

Équilibre dynamique À l'état d'équilibre, il y a constamment des réactifs qui se transforment en produits (sens $\xrightarrow{1}$) et inversement des produits qui se transforment en réactifs (sens $\xleftarrow{2}$).

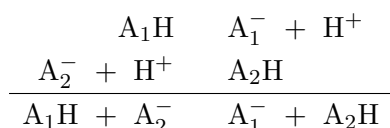
Les vitesses de ces deux transformations étant *égales*, les concentrations respectives des réactifs et des produits restent constantes et fixes.

Taux d'avancement Le taux d'avancement τ d'une réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Pour une réaction totale, $x_f = x_{\max}$ et $\tau = 1$ ou 100 %. Sinon $x_f < x_{\max}$ et $\tau < 1$.

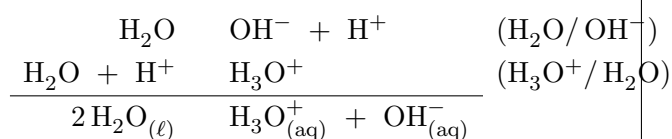
Équation acide-base En combinant deux couples acides-bases (A_1H/A_1^-) et (A_2H/A_2^-), on additionne deux demi-équations pour obtenir une équation d'une réaction acido-basique :



Couples de l'eau L'eau est un ampholyte (ou amphotère), c'est-à-dire une espèce acide d'un couple et base d'un autre :



Autoprotolyse L'eau est le siège d'un équilibre chimique, nommé autoprotolyse :



La constante d'acidité associée est nommée produit ionique de l'eau :

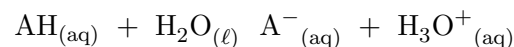
$$K_e = [H_3O^+]_f \cdot [OH^-]_f$$

Échelle d'acido-basicité Une solution est :

- acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$;
- basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$;
- neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$.

Repérer l'acidité ou la basicité par rapport à $pH = 7,0$ est valable uniquement à $25^\circ C$, température à laquelle $pK_e = 14,0$.

Dissociation L'équation de la réaction d'un acide AH sur l'eau s'écrit, A^- étant la base conjuguée :



Constante d'acidité On note K_A une constante qui ne dépend (à température constante) que du couple acide-base auquel elle correspond. Pour l'équation de la réaction de dissociation précédente :

$$K_A = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

On remarquera les indices (f) qui signifient que les concentrations sont mesurées à l'état final. Par définition :

$$pK_A = -\log K_A \quad \Leftrightarrow \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

On peut démontrer que :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

Domaines de prédominance Une espèce prédomine si sa concentration est dix fois supérieure à celle de son espèce conjuguée.



$$pH < pK_A - 1 \quad \Rightarrow \quad AH \text{ prédomine ;}$$

$$pH > pK_A + 1 \quad \Rightarrow \quad A^- \text{ prédomine.}$$

Notation p On note :

$$pK_e = -\log K_e \quad \text{et} \quad pK_A = -\log K_A$$

À $25^\circ C$, $pK_e = 14,0$. Donc à cette température particulière, $pH < 7$ pour un milieu acide, $pH = 7$ pour un milieu neutre, $pH > 7$ pour un milieu basique.

Calcul du pH À partir de la concentration en ions oxonium :

$$pH = -\log [H_3O^+]_f$$

À partir de la concentration en ions hydroxyde :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]_f$$

Vous devez savoir démontrer cette formule à partir des précédentes — il s'agit d'une interdiction de l'apprendre par cœur !

Solution d'acide fort Un acide fort est totalement dissocié en solution aqueuse, et donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$, où c est la concentration en soluté apporté (la concentration initiale en acide fort). Par suite, le pH peut être calculé directement par la formule :

$$\text{pH} = -\log(c)$$

Solution de base forte Une base forte est totalement dissociée dans l'eau, et donc : $[\text{OH}^-] = c$, où c est la concentration en soluté apporté (la concentration initiale en base forte). Par suite, le pH peut être calculé directement par la formule :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log(c)$$

Conductivité La conductivité σ d'une solution électrolytique est liée aux concentrations molaires C_i des ions par la relation :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i C_i$$

où les λ_i sont les conductivités molaires partielles des ions, et z_i la charge de chaque ion ($|z_i| = 1$ voir 2, exceptionnellement 3 — bien prendre la valeur absolue, pour ne pas compter négativement la contribution des anions...).

Seuls les ions participent à la conductivité dans une solution.

Unités La conductivité σ s'exprime en siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré, par mole ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), C_i en mole par mètres cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) — des conversions entre les $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et les $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ sont donc nécessaires !

Sécurité On verse toujours l'acide dans l'eau et pas l'eau dans l'acide. C'est la même chose avec les bases, d'ailleurs. L'idée est d'éviter les projections d'acide ou de base purs...

Effets Les réactions acido-basiques sont généralement rapides et exothermiques. Ce dernier terme signifie en pratique que la température de la solution peut augmenter !

CONTRÔLES DE QUALITÉ

Couleur d'une solution Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

Le spectrophotomètre Il est basé sur l'absorption de la lumière par une solution transparente contenant des espèces colorées (ou tout au moins absorbant dans l'UV ou dans l'IR). Il permet de mesurer une grandeur A appelée absorbance, positive, qui peut être supérieure à un ($A = 0$ pour une absorbance nulle, $A = 1$ si 1/10^{ème} de la lumière traverse, $A = 2$ pour 1/100^{ème}, $A = 3$ pour 1/1000^{ème}, etc.

Loi de Beer-Lambert À une longueur d'onde λ donnée, la relation entre l'absorbance A d'une solution et sa concentration c en espèce colorée est donnée par :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

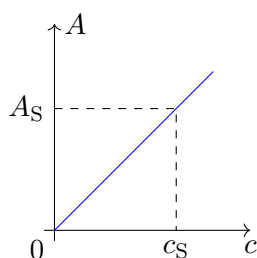
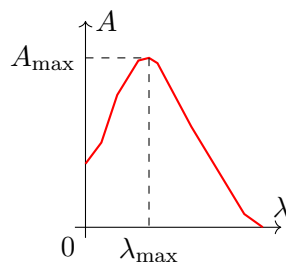
où ε est le coefficient d'extinction molaire, typique de chaque espèce colorée, et ℓ est la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux. On a ainsi, dans l'hypothèse de concentrations faibles, proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration c en espèce colorée :

$$A = k \cdot c$$

Spectre Le graphique représentant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ est appelé spectre de la solution.

Titration à l'aide d'un spectrophotomètre

- On trace le spectre d'absorption, courbe $A = f(\lambda)$ d'une solution contenant l'espèce colorée, et l'on recherche la longueur d'onde λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption.



- À partir de solutions étalons de concentrations connues, on mesure l'absorbance de chaque solution et l'on trace la droite d'étalonnage $A = f(c)$ pour la longueur d'onde λ_{\max} .

- On mesure alors l'absorbance A_S de la solution inconnue, et on en déduit sa concentration c_S par lecture graphique sur la droite d'étalonnage ci-dessus.

Réaction de dosage Une réaction de dosage doit être totale, unique, rapide, avec une équivalence facile à repérer.

Équivalence À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stœchiométriques. Il ne reste aucun des deux réactifs, ils ont été intégralement consommés. On dit aussi que l'on a un changement du réactif limitant (avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant ; c'est le réactif titré après l'équivalence).

Indicateur coloré Un indicateur coloré acido-basique est une espèce dont la couleur des formes acide HInd et basique Ind^- sont différentes.

Dans la zone de virage, $\text{p}K_A - 1 < \text{pH} < \text{p}K_A + 1$, les formes acides et basiques sont en concentrations proches, l'indicateur a sa teinte sensible, mélange des couleurs des teintes acide et basique.

Choix d'un indicateur À partir d'une courbe $\text{pH} = f(V)$, vous devez être capable de choisir un indicateur coloré adapté au dosage colorimétrique. Pour avoir un virage à la goutte près, le saut de pH doit être dans la zone de virage de l'indicateur.

Repérage de l'équivalence Le point E d'équivalence est un *point d'inflexion* de la courbe $\text{pH} = f(V)$: la concavité de la courbe change en ce point. On peut repérer ce point par la méthode des tangentes (avec deux parallèles tangentes à la courbe de part et d'autre du point équivalent, et une troisième parallèle à égale distance des deux autres et qui coupe la courbe en E).

Le volume à l'équivalence V_E s'obtient aussi en repérant le maximum de la courbe dérivée :

$$\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$$

Par intersection de V_E avec la courbe de pH, on place alors le point équivalent.

pH à l'équivalence Le pH à l'équivalence est :

- 7 pour un dosage acide fort-base forte ; le point d'équivalence s'obtient ;
- Supérieur à 7 pour un dosage acide faible-base forte ;
- Inférieur à 7 pour un dosage acide fort-base faible.

IL EXISTE DES DIACIDES ET DES DIBASES

Forces & faiblesses Le pK_A permet de caractériser la force d'un acide. Plus la constante K_A est grande, c'est-à-dire plus le pK_A est petit, plus l'acide est fort. En ce qui concerne la force de la base correspondante (ou base conjuguée de l'acide), c'est l'inverse : plus l'acide est fort et plus sa base conjuguée est faible, et plus l'acide est faible, plus la base conjuguée est forte.

Fort ou faible ? Par définition on réserve le terme « acide fort » ou « base forte » aux espèces dont la réaction avec l'eau est totale. Leurs espèces conjuguées sont alors dites *indifférentes* (ce sont les ions *spectateurs*).

Acides forts Voici quelques exemples d'acides forts, totalement dissociés dans l'eau : l'acide chlorhydrique HCl , l'acide nitrique HNO_3 , la première acidité de l'acide sulfurique H_2SO_4 . On dit de ces acides qu'ils sont nivelés par l'eau, l'ion oxonium H_3O^+ étant l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

Bases fortes Voici quelques exemples de bases forts, totalement dissociés dans l'eau : l'hydroxyde de sodium $NaOH$, l'hydroxyde de potassium KOH . On dit de ces bases qu'elles sont nivelées par l'eau, l'ion hydroxyde OH^- étant la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

Réaction entre un acide 1 et une base 2

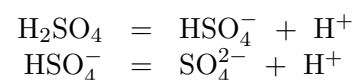
Pour savoir si l'acide 1 du couple (acide 1/base 1) va réagir de façon totale avec la base 2 du couple (acide 2/base 2), on place les couples sur un axe vertical gradué en unité

de pK_A (orienté vers le bas) et on trace un gamma.

Bref, c'est toujours l'acide le plus fort qui réagit avec la base la plus forte.

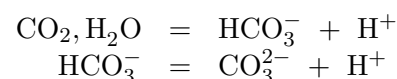
La règle consiste à avoir un écart entre les pK_A des deux couples supérieur à 1000.

Fonctions multiples On a affaire à des fonctions multiples acides ou basiques lorsque l'on peut échanger plus d'un seul proton. Par exemple, l'acide sulfurique est deux fois acide, la première fonction étant forte et la seconde étant faible ($pK_A = 1, 9$) :



L'espèce qui joue tantôt le rôle d'un acide ou d'une base est un ampholyte (ou amphotère).

Les exemples importants en Spécialité sont ceux qui sont à la base des pluies acides (donc entre autres l'acide sulfurique), et ceux qui sont à la base de l'érosion (donc l'acide carbonique, ou dioxyde de carbone dissous). Par exemple pour l'acide carbonique :



Un autre exemple important est celui des acides α -aminés (qui sont nulle part dans les résumés, il s'agit d'un oubli de ma part !).

LA RADIOACTIVITÉ : CERTAINS NOYAUX SONT INSTABLES

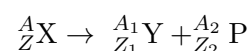
Symbole du noyau Le noyau est symbolisé par A_ZX , où X est le symbole de l'élément chimique correspondant, A est le nombre de nucléons ou nombre de masse, et Z le nombre de protons ou numéro atomique, ou encore nombre de charges.

Isotopes Deux nucléides A_ZX et ${}^{A'}_ZX$ sont isotopes si ils ont le même nombre de protons Z, mais des nombres de nucléons A et A' différents.

Un noyau radioactif est un noyau instable, dont la désintégration est inéluctable, spontanée et aléatoire (il n'y a qu'un seul noyau côté réactif dans la réaction nucléaire).

Lois de conservation Lors des désintégrations nucléaires, il y a conservation du nombre de nucléons A et du nombre de protons Z.

Équation générale d'une réaction nucléaire de désintégration :

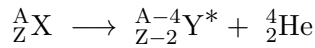


X est le noyau père, Y et P sont les noyaux fils.

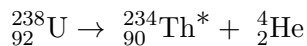
La conservation « de la charge » s'écrit : $Z = Z_1 + Z_2$ (c'est la conservation du nombre de protons).

La conservation « de la masse » s'écrit : $A = A_1 + A_2$ (c'est la conservation du nombre de nucléons).

La radioactivité α correspond à l'émission d'un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$, selon l'équation nucléaire :

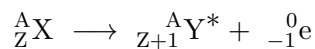


Exemple : l'isotope 238 de l'uranium se désintègre spontanément en thorium et hélium, selon la réaction nucléaire d'équation :

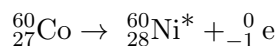


Les particules α sont arrêtées par quelques centimètres d'air, ou une simple feuille de papier. Elles sont donc peu pénétrantes mais cependant très ionisantes : elles sont donc particulièrement dangereuses en cas d'ingestion ou d'inhalation du composé radioactif !

La radioactivité β^- correspond à l'émission d'un électron e^- , selon l'équation nucléaire :

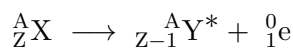


Exemple : le cobalt 60, utilisé en radiothérapie pour traiter le cancer (on combat le feu par le feu : le radioélément permet de détruire sélectivement les cellules cancéreuses) :

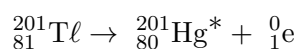


La particule β^- sont assez pénétrantes, forcément ionisantes, mais faciles à arrêter, avec un simple plaque de métal, matériau conducteur.

La radioactivité β^+ correspond à l'émission d'un positon, selon l'équation nucléaire :

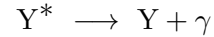


Exemple : le thallium 201, utilisé en scintigraphie myocardique, est un émetteur β^+ :



Les particules β^+ ont une très faible durée de vie, car elles rencontrent rapidement un électron pour se transformer entièrement en énergie.

L'émission γ correspond à la désexcitation d'un noyau fils créé dans un état excité, avec émission d'un photon γ (lettre grecque gamma) de très courte longueur d'onde :



Ce rayonnement γ est très pénétrant. Une protection, sous forme de murs de béton et de plomb, est indispensable.

La demi-vie radioactive $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux de l'échantillon radioactif présents à la date t se sont désintégrés :

$$N(t + t_{1/2}) = \frac{N(t)}{2}$$

La demi-vie est reliée à la constante radioactive λ (en s^{-1}) par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Une telle formule serait rappelée.

Loi de décroissance radioactive Au niveau macroscopique, le nombre moyen N de noyaux restant dans l'échantillon suit une loi exponentielle telle que, à chaque fois que l'on compte le temps $t = t_{1/2}$, le nombre de noyaux radioactifs est divisé par deux.

L'activité \mathcal{A} d'une source est le nombre moyen de désintégrations par seconde dans l'échantillon ; elle suit la même loi de décroissance exponentielle que le nombre N de noyaux radioactifs : décroissance d'un facteur deux à chaque décompte de la demi-vie $t_{1/2}$.

Ainsi, l'activité dépend uniquement de la demi-vie et du nombre de noyaux radioactifs encore présents :

$$\mathcal{A} = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N$$

Elle s'exprime en becquerels (Bq), avec $1 \text{ Bq} = 1$ désintégration par seconde. Voici quelques exemples de valeurs :

Source	Activité (Bq)
1 litre d'eau	10
1 litre de lait	80
1 kg de granit	1 000
1 homme de 70 kg	10 000
50 kg d'engrais phosphaté	100 000
1 g de plutonium	2×10^6
1 scintigraphie thyroïdienne	$3,7 \times 10^7$

Les effets biologiques dépendent de l'activité \mathcal{A} de la source, de l'énergie du rayonnement émis et de la manière dont ce rayonnement est absorbé. Les sources les plus dangereuses sont :

- les sources de très faible durée de vie ($t_{1/2}$ petit donc $1/t_{1/2}$ grand, donc activité grande) ;
- les sources contenant un grand nombre d'atomes radioactifs (N grand donc activité grande).

La datation nécessite :

- de connaître la constante radioactive λ ;
- de connaître la population N_0 de noyaux à la date $t = 0$;
- de déterminer la population N de noyaux radioactifs à la date t .

La durée est alors donnée par :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N}.$$

Formule qui serait donnée.

En archéologie Le carbone 14 ($t_{1/2} \simeq 5\,600$ ans pour l'isotope $^{14}_6\text{C}$ du carbone) permet de dater des objets d'origine végétale ou animale.

En effet, la répartition en carbone 14 est homogène autant dans le temps que entre l'atmosphère et les organismes vivants ;

À la mort de l'échantillon, le carbone 14 n'est plus renouvelé, car les échanges avec l'atmosphère cessent. La teneur décroît alors exponentiellement, selon la loi radioactive.

V. Correction des exercices de la séance n° 15

15.1 N° 2 p. 24 – Un traceur d'eaux souterraines

Les eaux souterraines ne contiennent plus que 38 % du nombre de noyaux de départ, N_0 . Ainsi :

$$N(t) = 0,38 \cdot N_0 \quad (1)$$

La loi de décroissance radioactive s'écrit :

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

La constante radioactive λ s'exprime en fonction de la demi-vie $t_{1/2}$ par :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

En remplaçant dans l'expression de la loi de décroissance radioactive :

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (2)$$

Si on compare les expressions (1) et (2) on constate qu'elles expriment les mêmes variables en identifiant 0,38 comme la valeur prise par l'exponentielle :

$$0,38 = e^{-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}}$$

On prends le logarithme népérien des deux côtés :

$$\ln(0,38) = \ln \left(e^{-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}}} \right)$$

Par définition $\ln(e^x) = x$ donc :

$$-\ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}} = \ln(0,38)$$

On isole le temps t et on effectue l'application numérique :

$$t = -\frac{\ln 0,38}{\ln 2} \cdot t_{1/2}$$

$$t = -\frac{\ln 0,38}{\ln 2} \times 3,01 \times 10^5$$

$$t = 4,2 \times 10^5 \text{ ans}$$

Les eaux souterraines ont un temps de résidence estimé à 420 mille ans.

15.2 N° 3 p. 25 – Le carbone 14, un traceur océanique

Le document 1 permet de comprendre que le traceur évoqué est d'origine radioactive, c'est-à-dire qu'il se désintègre de façon aléatoire au cours du temps.

Le document 2 précise que si le traceur ^{14}C reste en contact avec l'atmosphère, sa quantité reste constante, car sa disparition est compensée par la production de ^{14}C dans l'atmosphère. En revanche, s'il est isolé de l'atmosphère (donc, dissous dans l'océan), sa quantité diminue selon une fonction du temps.

Les documents 3 et 4 montrent, d'une part, que la mesure de la quantité de ^{14}C restant à une profondeur donnée permet d'évaluer le temps de séjour de ce traceur dans l'océan et, d'autre part, qu'en profondeur le courant connaît une circulation caractérisée par sa lenteur. Ainsi, l'eau qui remonte le Pacifique Nord est la même que celle qui est descendue de l'Atlantique Nord voici plusieurs centaines d'années, via la circulation thermohaline !

Pour évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne de la circulation océanique profonde, il faut exploiter le document montrant l'âge des eaux profondes à 3000 m de profondeur et utiliser le fait que de l'Atlantique Nord au Pacifique Nord (soit un parcours d'environ 4×10^4 km), le traceur a mis 1 700 ans environ. Durée du parcours :

$$\Delta t = 1700 \times 365 \times 24 \times 3600$$

$$\Delta t = 5,4 \times 10^{10} \text{ s}$$

Longueur du parcours :

$$D = 4 \times 10^4 \text{ km} = 4 \times 10^7 \text{ m}$$

Vitesse moyenne :

$$v = \frac{D}{\Delta t}$$

$$v = \frac{4 \times 10^7}{5,4 \times 10^{10}}$$

$$v = 7,5 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 0,75 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

donc un ordre de grandeur de un millimètre par seconde.

15.3 N° 7 p. 28 – La pollution au plomb

Question : quelle est la quantité de terre ou de plante minimale à ingérer pour qu'un enfant ou un adulte soit intoxiqué ?

Solution :

1. Écrire la loi de Beer-Lambert ;
2. Calculer les concentrations en plomb dans la terre et dans la plante ;
3. Déterminer les masses minimales.

Je peux le faire :

1. Loi de Beer-Lambert :

$$I = k \cdot [\text{Pb}^{2+}] \Leftrightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{I}{k}$$

Pour la solution de terre :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1115960}{9200} = 121,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

1,00 g de terre dissous dans 20,0 mL de solution :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{terre}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot V$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{terre}} = 121,3 \times 20,0 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{terre}} = 2,43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

Pour la solution de plante :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{115000}{9200} = 12,50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

1,00 g de plante dissous dans 40,0 mL de solution :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{plante}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot V$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{plante}} = 12,5 \times 40,0 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{plante}} = 0,500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

Bonus : déterminer le facteur de « bioconcentration » :

$$F = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{plante}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{terre}}} = \frac{0,500}{2,43} = 0,206$$

i. e. 20,6 % du plomb de la terre passe dans la plante.

2. On se place dans les plus mauvais cas : 50 % du plomb ingéré assimilé pour un enfant, 10 % pour un adulte ;

Le seuil légal est de $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Les volumes de sang sont 3,0 L pour un enfant et 5,0 L pour un adulte. Les masses maximales admissibles sont donc :

• Enfant :

$$m_{\text{terre}} = \frac{100 \times 10^{-6} \times 3,0}{0,50 \times 2,43 \times 10^{-3}} = 0,25 \text{ g}$$

$$m_{\text{plante}} = \frac{100 \times 10^{-6} \times 3,0}{0,50 \times 0,500 \times 10^{-3}} = 1,2 \text{ g}$$

• Adulte :

$$m_{\text{terre}} = \frac{100 \times 10^{-6} \times 5,0}{0,10 \times 2,43 \times 10^{-3}} = 2,1 \text{ g}$$

$$m_{\text{plante}} = \frac{100 \times 10^{-6} \times 5,0}{0,10 \times 0,500 \times 10^{-3}} = 10 \text{ g}$$

VI. Exercices de la séance n° 16

16.1 N° 1 p. 20 – Les courants

16.2 N° 1 p. 40 – Les lagunes

16.3 N° 2 p. 42 – Spectro NO_3^-

VII. Correction des exercices de la séance n° 16

16.1 N° 1 p. 20 – L'origine des courants

Cet exercice est résolu en détail dans le livre, page 21.

16.2 N° 1 p. 40 – Les lagunes salicoles

Cet exercice est résolu en détail dans le livre, page 41.

16.3 N° 2 p. 42 – Spectro des ions nitrate

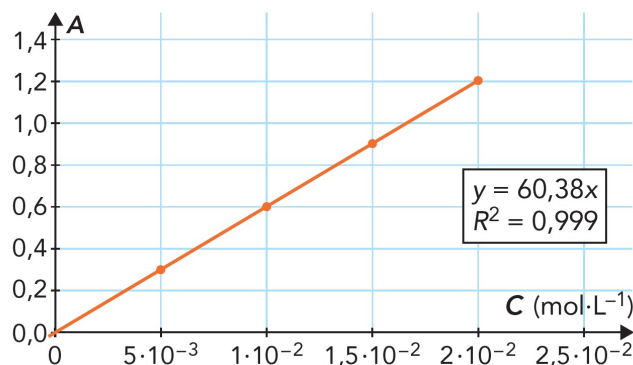
Les demi-équations et l'équation sont en fin de corrigé.

Les coefficients stoechiométriques indiquent :

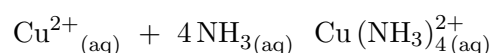
$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}} = \frac{3}{2} \cdot n(\text{NO}_3^-)$$

S_i	S_0	S_1	S_2	S_3
$C_i (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	20	15	10	5,0

La droite d'interpolation moyenne passe par l'origine (point certain, la loi de Beer Lambert est une relation linéaire), a une pente de $60,38 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un coefficient de corrélation de 0,999 (donc l'interpolation linéaire est validée) :



Réaction des ions cuivre (II) avec l'ammoniac :



D'après l'équation, la concentration finale en ion complexe est égale à la concentration initiale en ion cuivre (II) :

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_f = C$$

La quantité d'ions cuivre (II) formée est :

$$\begin{aligned}
 n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}} &= C \cdot V \\
 n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}} &= 6,1 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3} \\
 n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}} &= 6,1 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,61 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

Or :

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}} = \frac{3}{2} \cdot n(\text{NO}_3^-)$$

Donc :

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formés}}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3} \times 6,1 \times 10^{-4}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,40 \text{ mmol}$$

et cela dans $V_0 = 5 \text{ mL}$ d'eau polluée. Concentration en ions nitrate :

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{n(\text{NO}_3^-)}{V_0}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 8,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On transforme la concentration molaire en concentration massique, avec $M(\text{NO}_3^-) = 14,0 + 3 \times 16,0 = 62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$t(\text{NO}_3^-) = [\text{NO}_3^-] \cdot M(\text{NO}_3^-)$$

$$t(\text{NO}_3^-) = 8,1 \times 10^{-2} \times 62,0$$

$$t(\text{NO}_3^-) = 5,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La limite de qualité est fixée par le décret à $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: l'eau n'est donc pas potable.

