

EXERCICE I - TOUS SÉDUITS PAR LE BLEU (6,5 points)

L'oiseau Satin mâle (vivant dans l'Est de l'Australie et en Papouasie-Nouvelle-Guinée), agrémentera la construction de son nid d'objets uniquement de couleur bleu afin de séduire les femelles. La couleur bleu prend une telle importance que cet oiseau va jusqu'à "peindre" son berceau avec un mélange de baies écrasées et de salive.

Dans des buts tout autres, le chimiste utilise, lui aussi, de nombreuses substances bleues au laboratoire : bleu de molybdène, carmin d'indigo, thymolphtaléine, etc. Il ne s'agit plus de séduire mais le plus souvent de suivre l'évolution des réactions chimiques.

D'après l'exposition "Art et Science" de mars 2010 à l'Université de Versailles

Dans cet exercice, la première partie est consacrée au choix d'un indicateur dont l'une des formes est bleue. La deuxième partie exploite la variation de concentration du bleu de molybdène à des fins cinétiques.

Les deux parties de cet exercice sont indépendantes

Données :

- pK_A du couple NH₄⁺ / NH₃ à 25 °C : pK_A = 9,2 ;
- zones de virage de quelques indicateurs colorés :

| | couleur de la forme acide | zone de virage | couleur de la forme basique |
|---------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| carmin d'indigo | bleu | 11,6 - 14,0 | jaune |
| thymolphtaléine | incolore | 9,3 - 10,5 | bleu |
| bleu de bromothymol | jaune | 6,0 - 7,6 | bleu |
| vert de bromocrésol | jaune | 3,8 - 5,4 | bleu |

1. Du bleu pour doser l'ammoniac

Afin de mettre au point un protocole de titrage colorimétrique de solutions aqueuses d'ammoniac de concentration environ décimolaire, un chimiste réalise un titrage pH-métrique d'une solution de concentration connue. La courbe obtenue permet de choisir l'indicateur coloré le mieux adapté.

1.1. Les solutions aqueuses d'ammoniac sont obtenues par dissolution du gaz ammoniac dans l'eau. L'ammoniac dissous NH₃(aq) est l'espèce basique du couple ion ammonium / ammoniac.

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau et donner l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac.

1.1.2. Établir le diagramme de prédominance relatif au couple ion ammonium / ammoniac et donner l'espèce prédominante dans la solution étudiée dont le pH est 10,2.

1.2. On décide de titrer un volume $V_s = 10,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'ammoniac de concentration $c_s = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On utilise une burette de 25 mL et on dispose de plusieurs flacons d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dont les concentrations sont : $c_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_3 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2.1. Légender le dispositif de titrage **SUR LA FIGURE A1 DE L'ANNEXE EN PAGE 10**.

1.2.2. Donner l'équation de la réaction support du titrage.

1.2.3. Déterminer le volume de la chute de burette pour atteindre l'équivalence pour chacune des trois solutions d'acide chlorhydrique à disposition.

1.2.4. En déduire la solution du laboratoire la mieux adaptée à ce titrage.

1.3. La courbe obtenue lors de ce titrage est donnée **SUR LA FIGURE A2 DE L'ANNEXE EN PAGE 10.**

1.3.1. Proposer un indicateur coloré permettant de déterminer l'équivalence de ce titrage. Justifier en vous aidant de tracés sur le graphe **SUR LA FIGURE A2 DE L'ANNEXE EN PAGE 10.**

1.3.2. Indiquer alors la variation de couleur observée.

2. Quand le bleu apparaît

Dans une fiole jaugée de volume $V = 100,0 \text{ mL}$, un chimiste réalise un mélange contenant :

- $V_M = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de molybdate d'ammonium de concentration $c_M = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 10 mL d'acide sulfurique à $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$;
- $V_F = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de fructose de concentration $c_F = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le mélange est complété à $100,0 \text{ mL}$ avec de l'eau distillée.

La solution S obtenue, initialement incolore, est répartie dans des tubes à essai placés dans un bain-marie. Une coloration bleue de plus en plus intense apparaît peu à peu dans chaque tube.

Les tubes sont sortis du bain-marie les uns après les autres à différents instants et plongés dans de l'eau glacée pendant quelques minutes. L'absorbance de la solution S à ces différents instants est mesurée à une longueur d'onde de 720 nm .

La mesure de l'absorbance en fonction du temps est donnée sur la courbe représentée **SUR LA FIGURE A4 DE L'ANNEXE EN PAGE 11.**

L'absorbance A est reliée à la concentration c de l'espèce colorée par la relation : $A = k.c$ où k est une constante.

2.1. Lors de cette réaction, le fructose (F) est oxydé en un produit (F') incolore. Le molybdate d'ammonium noté Mo(ox) est réduit en Mo(red).

L'équation de la réaction peut s'écrire :



2.1.1. Déterminer l'espèce responsable de la couleur bleu.

2.1.2. L'allure de la courbe est-elle en cohérence avec l'observation expérimentale ? Interpréter.

2.1.3. En déduire l'expression de la concentration $[Mo(red)]$ en fonction de l'absorbance A mesurée.

2.2. Vitesse volumique de réaction

On donne l'expression de la vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$.

2.2.1. Compléter le tableau d'évolution de la transformation (1), **TABLEAU A3 DE L'ANNEXE EN PAGE 11.**

2.2.2. Montrer que l'avancement x est proportionnel à l'absorbance à tout instant.

2.2.3. Montrer que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire $v = \frac{1}{k} \times \frac{dA}{dt}$.

2.2.4. À partir de la **FIGURE A4 DE L'ANNEXE EN PAGE 11** et de la relation précédente, tracer l'allure de l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps.

2.2.5. En déduire si la variation de l'intensité de la couleur est mieux détectée par le chimiste pendant la première ou la deuxième heure de l'enregistrement.

2.3. Temps d'apparition de la couleur pour le chimiste.

2.3.1. Au bout d'une durée suffisamment longue, l'absorbance atteint sa valeur finale $A_{fin} = 0,56$. En justifiant la méthode, déterminer la valeur du temps de demi-réaction.

2.3.2. Pendant les cinq premières minutes, le chimiste s'inquiète car il ne voit aucune apparition de la couleur bleu prévue. Proposer une modification du protocole permettant une diminution de la valeur du temps de demi-réaction.

EXERCICE II - LA SCINTIGRAPHIE DU COEUR (5,5 points)

Deux causes peuvent être à l'origine de douleurs cardiaques :

- soit les cellules qui constituent le muscle cardiaque sont détruites (ce qui correspond à un infarctus du myocarde) ;
- soit les cellules sont encore vivantes mais souffrent du manque d'oxygène dû à une réduction de l'irrigation sanguine (ce qui correspond à une ischémie coronaire).

Pour son diagnostic, le cardiologue prescrit une scintigraphie myocardique au cours de laquelle du thallium 201 est injecté au patient par voie intraveineuse. En effet, cet élément radioactif, émetteur gamma, n'est fixé que par les cellules vivantes du cœur et son rayonnement de faible énergie est alors détecté par une gamma-caméra à scintillations.

D'après un texte du mensuel Pour la Science

Dans la première partie de cet exercice, on étudie la production de thallium 201 qui sert à la préparation de la solution que l'on injecte au patient lors de son examen. Dans la deuxième partie, on s'intéresse à la désintégration radioactive du thallium 201. Enfin, dans la dernière partie, on traite de la scintigraphie myocardique.

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.

1. Production du thallium 201

1.1. Le thallium naturel $^{81}_{31}Tl$ est composé de thallium 203 et de thallium 205 à raison respectivement de 29,5 % et 70,5 % en masse.

1.1.1. Indiquer le nombre de protons et de neutrons contenus dans chacun de ces noyaux.

1.1.2. Expliquer pourquoi ces noyaux de thallium sont des isotopes.

1.2. On bombarde par un flux de protons une cible de thallium. Le thallium 203 se transforme en plomb 201 selon l'équation ci-dessous :



En énonçant les lois utilisées, identifier la particule X.

1.3. Le plomb 201 précédemment obtenu subit spontanément une désintégration radioactive β^+ pour former le thallium 201. Écrire l'équation de la désintégration du noyau de plomb 201 en thallium 201. On supposera que le noyau fils n'est pas émis dans un état excité.

2. La désintégration du thallium 201

Données :

- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
- constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- electronvolt : $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

2.1. Lors de la désintégration du thallium 201 un des rayonnements émis possède une énergie E de 135 keV.

2.1.1. Donner l'expression littérale de la longueur d'onde de ce rayonnement λ dans le vide en fonction de l'énergie E , de la vitesse de la lumière dans le vide c et de la constante de Planck h .

2.1.2. Calculer la longueur d'onde λ de ce rayonnement dans le vide.

2.1.3. La **figure 1** ci-dessous représente les différents domaines du spectre des ondes électromagnétiques. À quel domaine du spectre appartient le rayonnement émis lors de la désintégration du thallium 201 ? Votre réponse est-elle en cohérence avec les renseignements du texte introductif ?

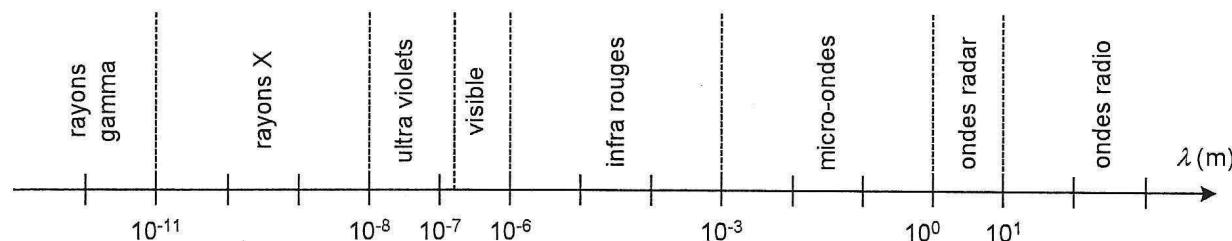


Figure 1. Les différents domaines du spectre électromagnétique

2.2. Le processus de désintégration du thallium 201 s'effectue en plusieurs étapes. On obtient un noyau excité de mercure Hg^* qui se désexcite en émettant le rayonnement d'énergie E de 135 keV. Dans un noyau, il existe des niveaux d'énergie comme dans le cortège électronique d'un atome. La **figure 2** représente le diagramme énergétique du noyau de mercure.

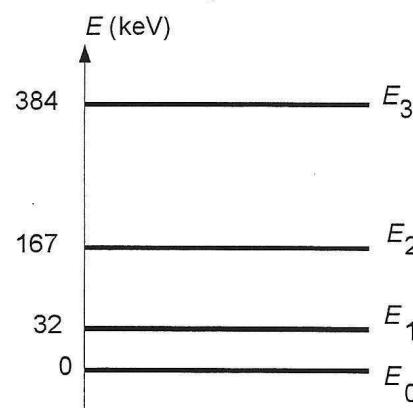


Figure 2. Diagramme énergétique représentant les premiers niveaux du noyau de mercure

À quelle transition correspond le rayonnement d'énergie $E = 135$ keV ?

3. Scintigraphie myocardique

Données :

- constante radioactive du thallium 201 : $\lambda_{Tl} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;
- masse molaire du thallium 201 : $M = 201,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- loi de décroissance radioactive relative à l'activité : $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$;
- relation entre l'activité A et le nombre de noyaux N : $A = \lambda N$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

3.1. Lors d'une scintigraphie myocardique, on utilise une solution de chlorure de thallium 201 dont l'activité volumique A_v est de $37 \text{ MBq} \cdot \text{mL}^{-1}$. Cet examen nécessite l'injection par voie intraveineuse d'une solution d'activité A_0 de 78 MBq chez un individu de 70 kg . On visualise les premières images du cœur grâce à une gamma-caméra à scintillations quelques minutes seulement après l'injection.

- 3.1.1. Calculer le volume V de solution d'activité A_0 à injecter à un patient de 70 kg .
- 3.1.2. À partir de l'activité initiale A_0 , montrer que le nombre de noyaux N_0 de thallium 201 reçus par le patient au moment de l'injection est de $3,0 \times 10^{13}$.
- 3.1.3. En déduire la masse m_0 de thallium correspondante.
- 3.1.4. Le thallium présentant une certaine toxicité, une dose limite a été fixée. Elle est de $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ par unité de masse corporelle. Vérifier par un calcul que la dose injectée au patient ne présente pas de danger.
- 3.1.5. Vérifier que le temps de demi-vie $t_{1/2}$ du thallium 201 vaut 75 heures.
- 3.1.6. On estime que les résultats de l'examen sont exploitables tant que l'activité du traceur est supérieure à 3 MBq .
Par un calcul de l'activité A , déterminer au bout de combien de jours une nouvelle injection est nécessaire.

3.2. Après injection de la solution de chlorure de thallium 201, l'examen médical consiste pour le patient à produire un effort lors d'un exercice physique pendant lequel une gamma-caméra prend des images de son cœur. Une autre série d'images est prise deux heures plus tard lorsque le patient est au repos. La figure 3 montre les résultats d'une scintigraphie myocardique effectuée sur trois patients différents A, B et C. Le patient A est en parfaite santé.

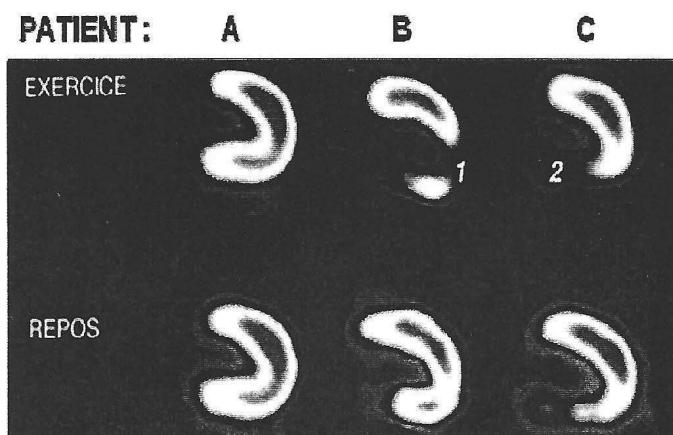


Figure 3. Scintigraphie cardiaque au Thallium 201 de trois patients lors d'un exercice physique puis au repos. Les zones claires sur les images représentent les cellules saines du cœur qui fixent le thallium 201.

- 3.2.1. En vous aidant du texte introductif, dire si le diagnostic médical pour le patient B est une ischémie coronaire ou un infarctus du myocarde. Justifier.
- 3.2.2. Même question pour le patient C. Justifier.

EXERCICE III - SONS ET LUMIÈRE (4 points)

Cet exercice est un QROC (questions à réponses ouvertes et courtes).

À chaque question, correspond une seule bonne réponse.

Votre choix doit impérativement être accompagné de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre-exemples...), à l'exception des questions pour lesquelles l'énoncé précise « Aucune justification demandée ».

Dans son ouvrage «Sons et lumière», Bernard Valeur met en parallèle deux domaines scientifiques : l'acoustique et l'optique. Même si ces domaines sont la plupart du temps présentés comme des domaines distincts, leur comparaison reste riche d'enseignements.

Dans cet exercice, on s'intéresse à quelques analogies et différences entre les ondes sonores et les ondes lumineuses.

1. Deux types d'ondes

En 1660, Robert Boyle place dans une enceinte en verre une cloche dont le son est audible (**figure 4**).

Une fois l'air aspiré par une pompe pour réaliser un vide partiel, le son n'est plus perceptible, bien que la vibration de la cloche soit toujours visible.

1.1. À propos des ondes sonores, que met en évidence cette expérience ?

- a) le son ne se propage pas dans le vide
- b) l'onde sonore est une onde transversale
- c) l'enceinte en verre absorbe le son de la cloche

Ne pas oublier de justifier

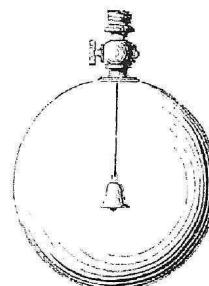


Figure 4. Expérience de Boyle
(source : B. Valeur)

1.2. Que peut-on déduire de cette même expérience pour la lumière ?

- a) la lumière ne se propage pas dans l'air
- b) la lumière est une onde longitudinale
- c) la lumière se propage dans le vide

2. Des détecteurs aux plages de fréquences différentes

On considère que la plage de fréquences à laquelle est sensible l'oreille humaine s'étend de $f_{\min} = 20 \text{ Hz}$ à $f_{\max} = 20 \text{ kHz}$. On indique que le rapport de deux fréquences séparées par une octave est de 2.

2.1. Combien d'octaves l'oreille humaine est-elle capable de détecter ?

On peut utiliser l'approximation suivante : $1000 \approx 2^{10}$.

- a) 10
- b) 2
- c) 1000

2.2. L'œil humain est sensible aux radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde dans le vide varie de $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ à $\lambda_2 = 800 \text{ nm}$.

Choisir pour une onde électromagnétique la relation entre la longueur d'onde dans le vide λ , la fréquence f et la célérité c . Justifier votre réponse par une analyse dimensionnelle.

$$\begin{array}{lll} \text{a)} \quad \lambda = c.f & \text{b)} \quad \lambda = \frac{c}{f} & \text{c)} \quad \lambda = \frac{f}{c} \end{array}$$

2.3. En déduire le nombre «d'octaves» que l'on peut associer à la plage de longueurs d'onde des radiations visibles.

- a) 1/2
- b) 1
- c) 10

3. Deux lentilles similaires

On place 20 cm avant une lentille convergente de distance focale f' , un objet **AB**. L'image **A'B'** se forme 50 cm après la lentille (voir **LA FIGURE A5 DE L'ANNEXE EN PAGE 12**).

3.1. En traçant deux rayons particuliers **SUR LA FIGURE A5 DE L'ANNEXE EN PAGE 12** mesurer la distance focale f' de la lentille.

- a) $f' = 0,14 \text{ cm}$
- b) $f' = 1,4 \text{ cm}$
- c) $f' = 14 \text{ cm}$

3.2. Déterminer le grandissement γ de la lentille.

- a) $\gamma = -2,5$
- b) $\gamma = +2,0$
- c) $\gamma = -0,4$

De la même façon qu'en optique on trace des rayons lumineux, les ondes sonores des expériences décrites ci-dessous peuvent être modélisées par des « rayons » sonores.

On réalise l'expérience de Sondhaus décrite sur la **figure 5** ci-dessous : un ballon rempli de dioxyde de carbone CO₂ est intercalé entre une montre à aiguilles et un cornet acoustique. On constate que le bruit du mécanisme de la montre est bien mieux perçu par l'expérimentateur lorsque le ballon est présent.

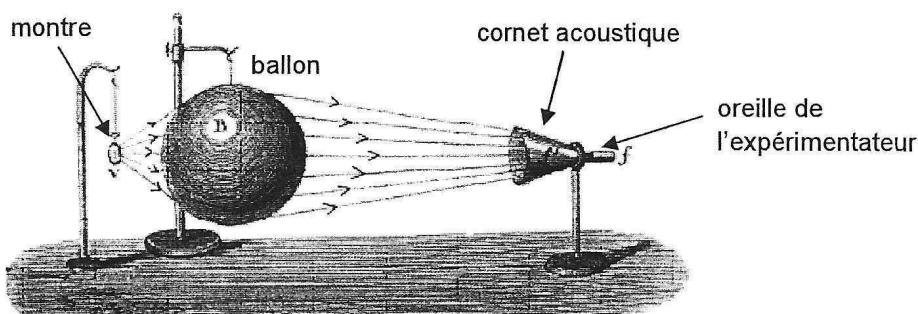


Figure 5. Représentation des rayons sonores dans l'expérience de Sondhaus (1850)

3.3. Quel est le rôle du ballon rempli de dioxyde de carbone vis-à-vis des «rayons» sonores ?

- a) miroir acoustique b) lentille acoustique c) écran acoustique
Aucune justification demandée

3.4. En optique, la réfraction est due à un changement de milieu et donc de célérité. Il en va de même pour les ondes sonores.

Données :

On montre que la célérité du son dans certains gaz de masse molaire M est donnée par la formule suivante :

$$V_{\text{son}} = \sqrt{\frac{1,4 R T}{M}}$$

avec :

- constante des gaz parfaits : R ;
 - température du gaz en kelvins : T ;
 - masse molaire de l'air : $M(\text{air}) = 29 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - masse molaire du dioxyde de carbone : $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$.

Que peut-on dire de la célérité du son dans le dioxyde de carbone par rapport à celle dans l'air ?

- a) la célérité du son est plus petite
 - b) la célérité du son est plus grande
 - c) la célérité du son est constante

3.5. Le ballon est rempli maintenant avec de l'hélium. Le trajet des rayons sonores est représenté sur la figure 6 ci-dessous. Le ballon se comporte comme un dispositif acoustique :

- a) convergent
b) non convergent
c) réfléchissant *Aucune justification demandée*

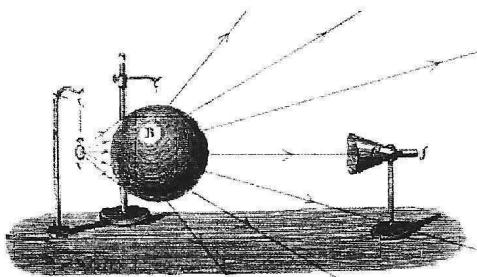


Figure 6. Représentation des rayons sonores dans le cas où le ballon est rempli avec de l'hélium

4. Transmission d'un signal sonore à l'aide d'une onde électromagnétique

Grâce à la modulation d'amplitude, un signal sonore basse fréquence peut être transmis par une onde électromagnétique de haute fréquence.

Pour une telle modulation, on réalise successivement plusieurs étapes schématisées sur la **figure 7** ci-dessous :

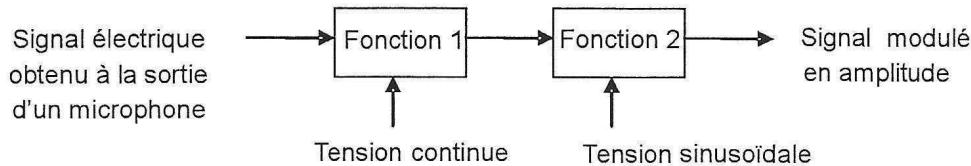


Figure 7. Schéma représentant la modulation d'amplitude

4.1. Quelle opération réalise la fonction 1 pour les deux signaux d'entrée ?

- a) une addition
- b) une multiplication
- c) une soustraction

Aucune justification demandée

4.2. Quelle opération est réalisée par la fonction 2 ?

- a) une addition
- b) une multiplication
- c) une soustraction

Aucune justification demandée

4.3. On visualise sur un oscilloscope correctement réglé les signaux modulé et modulant. Choisir, parmi les trois oscillogrammes de la **figure 8** ci-dessous, celui où ces deux signaux sont correctement observés.

Aucune justification demandée

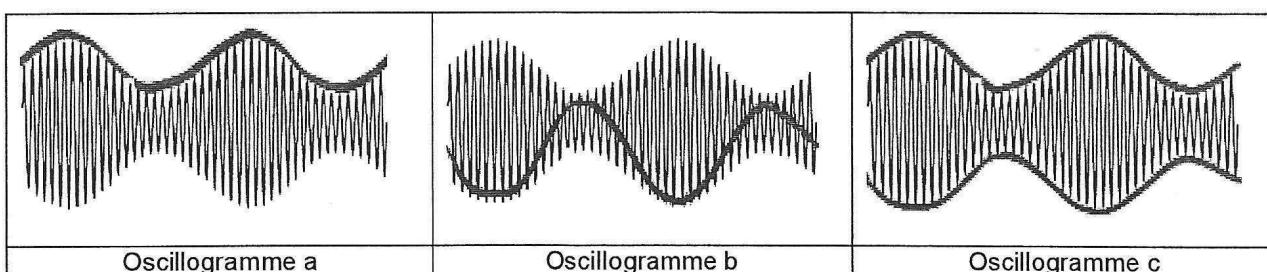


Figure 8. Signaux modulé et modulant

5. Les échos ultrasonores et laser

Le sonar est un appareil qui émet une onde ultrasonore. Il mesure le temps d'un aller-retour ce qui permet de calculer la distance à laquelle se trouve l'objet. On peut de la même façon réaliser des échos laser vers la Lune et en déduire la distance Terre-Lune avec une grande précision.

Pour cela, les astronautes des missions *Apollo* ont déposé sur la Lune des rétroréflecteurs composés de nombreux coins de cube (**figure 9**) qui sont constitués de miroirs plans perpendiculaires entre eux ; une vue en coupe est schématisée **SUR LA FIGURE A6 DE L'ANNEXE EN PAGE 12**.

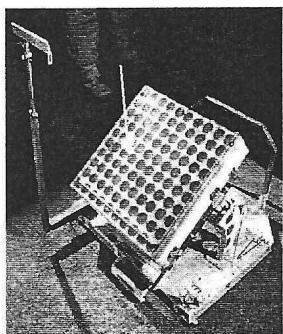


Figure 9. Rétroréflecteur et ses nombreux coins de cube

5.1. SUR LA FIGURE A6 DE L'ANNEXE EN PAGE 12, un rayon incident est représenté. Choisir la bonne réponse et la justifier en traçant le rayon émergent du coin de cube :

- a) le rayon émergent est confondu avec le rayon incident
- b) le rayon émergent est parallèle au miroir M_2
- c) le rayon émergent est parallèle au rayon incident

5.2. L'observatoire de la Côte d'Azur situé sur le plateau de Calern utilise régulièrement l'écho laser pour mesurer la distance Terre-Lune. Lorsque le laser est braqué vers un rétroréflecteur lunaire, la durée Δt de l'aller-retour est d'environ 2,5 s. La distance Terre-Lune notée d est égale à :

- a) $7,5 \times 10^5$ km
- b) $3,8 \times 10^5$ m
- c) $3,8 \times 10^5$ km

On rappelle la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE III

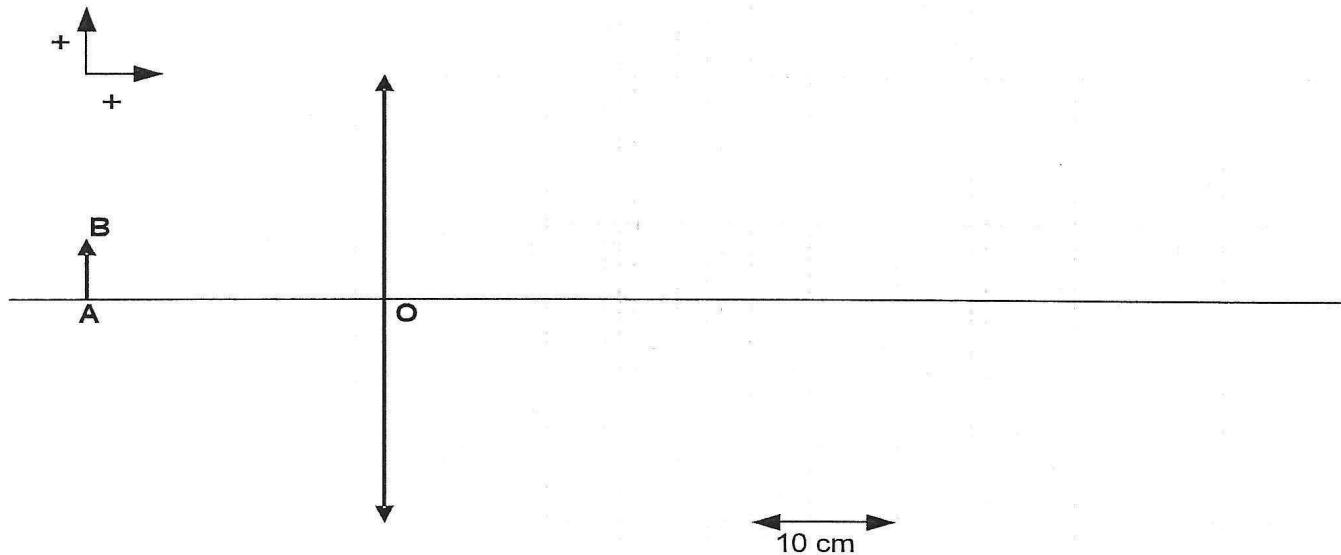


Figure A5. Schéma de l'expérience

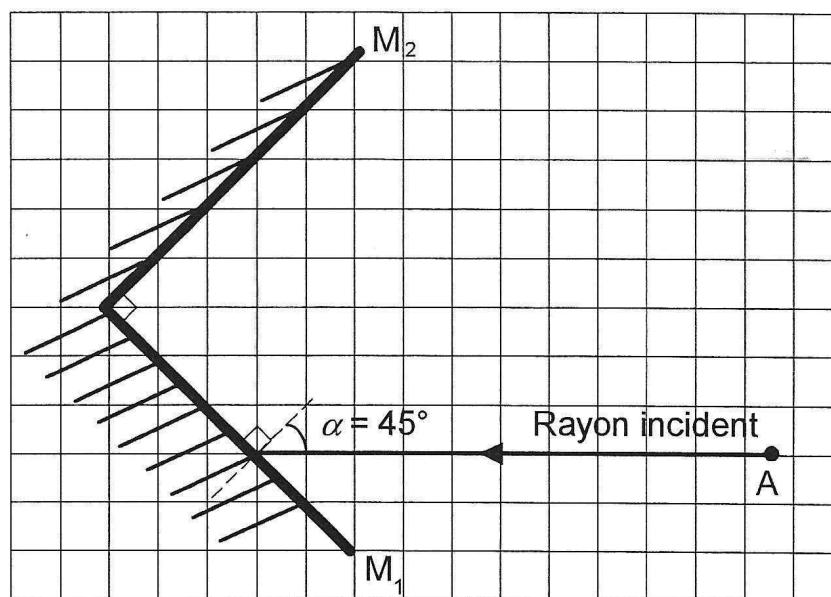


Figure A6. Vue en coupe d'un coin de cube

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

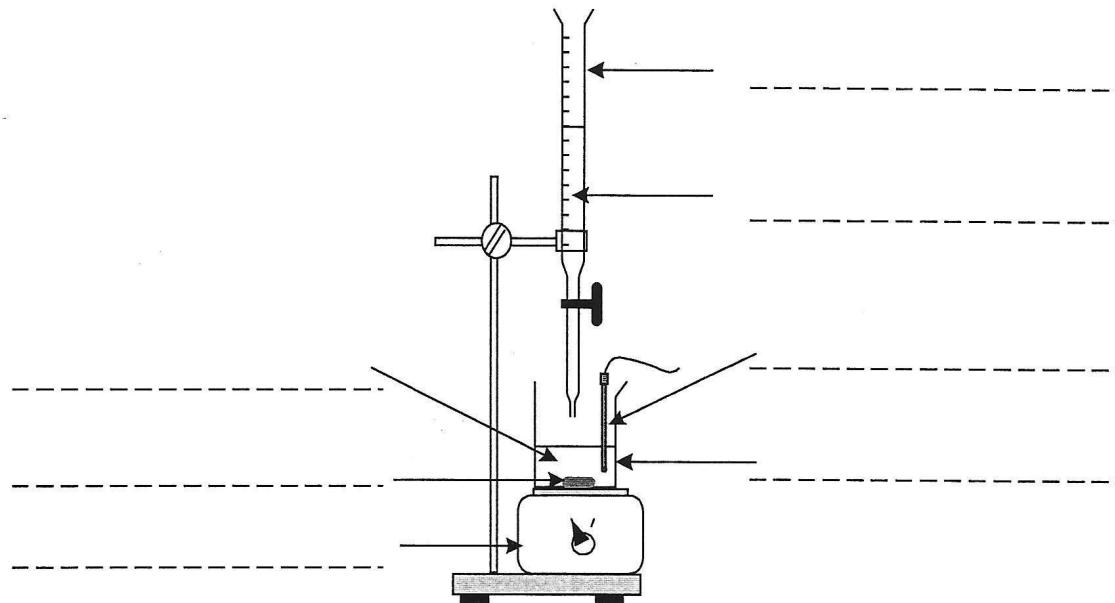


Figure A1. Schéma du dispositif de titrage

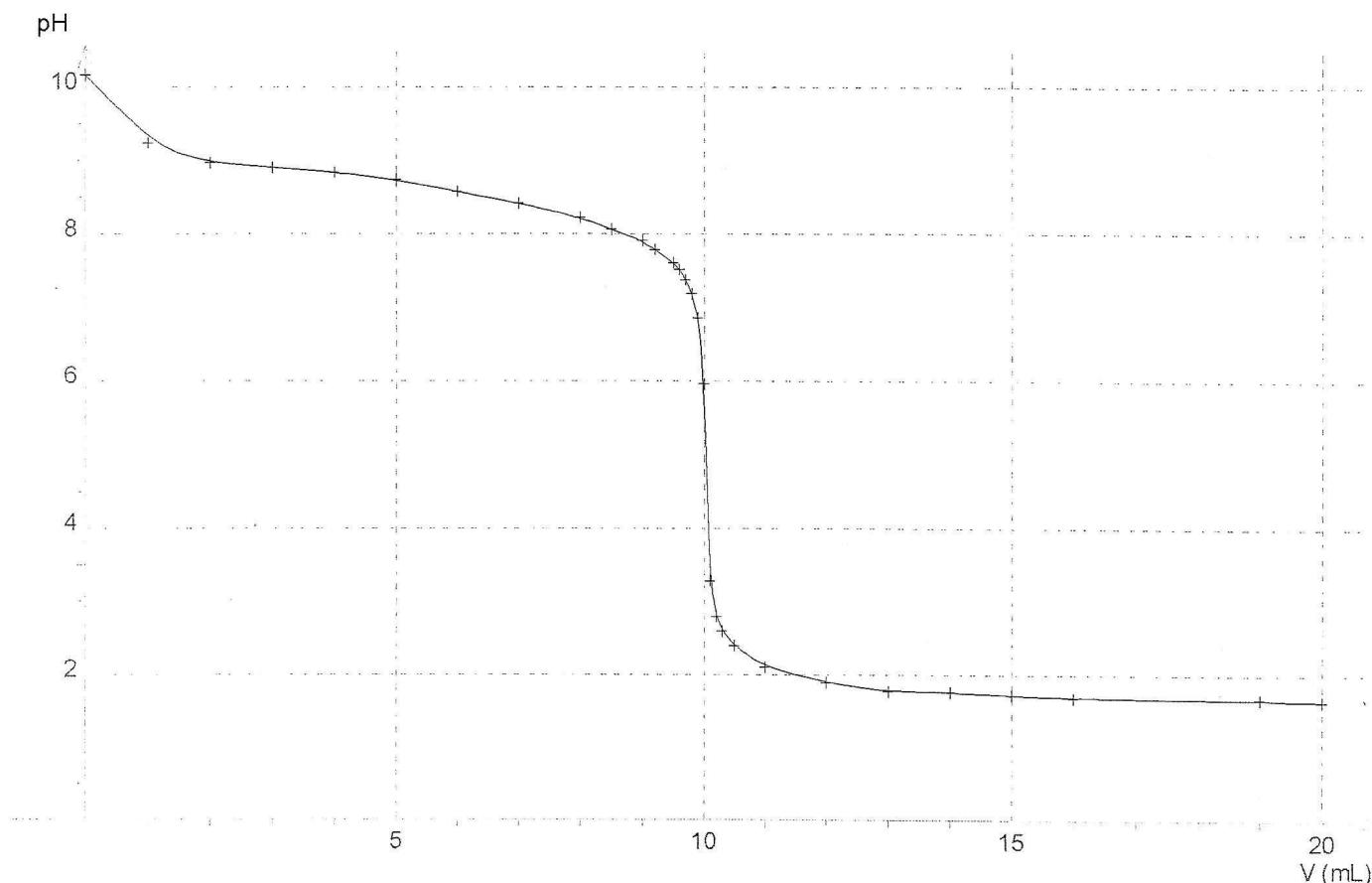


Figure A2. Titrage de la solution aqueuse d'ammoniac

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I

| Équation chimique | | F | + | Mo(ox) | = | F' | + | Mo(red) |
|----------------------------|------------------|----------------------------|---|-----------|---|----|---|---------|
| État du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | | | | |
| État initial | $x = 0$ | $n_i(F)$ | | $n_i(Mo)$ | | 0 | | 0 |
| En cours de transformation | x | | | | | | | |
| État final | x_f | | | | | | | |

Tableau A3. Tableau d'évolution de la transformation (1)

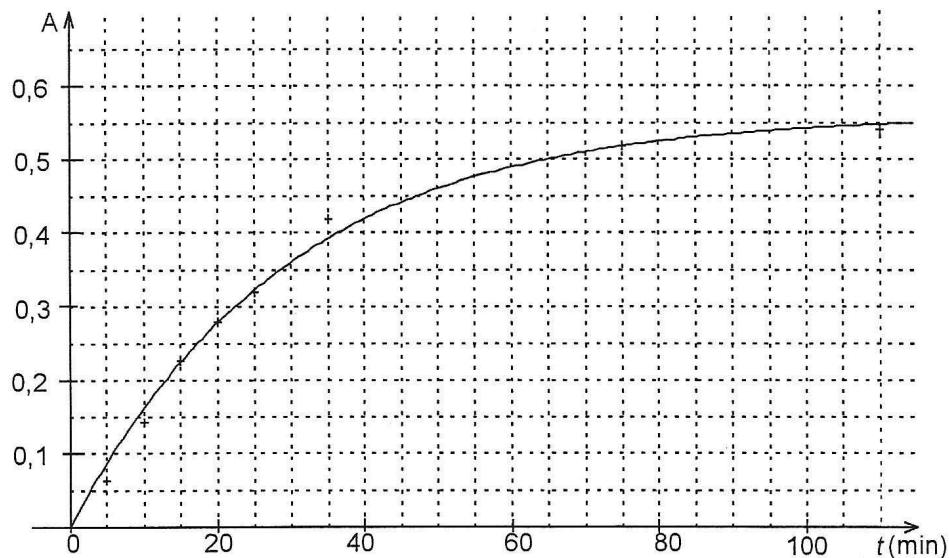


Figure A4. Absorbance de la solution S en fonction du temps