

|   |   |  |
|---|---|--|
| <b>Prof :</b> JENKAL RACHID<br><b>Matière :</b> Physique chimie<br><b>2BAC SM , 2BAC PC 2</b> | <b>Devoir maison N° 1</b><br><ul style="list-style-type: none"> <li>• Propagation d'une onde lumineuse</li> <li>• Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction</li> </ul> | <b>Lycée :</b> AIT BHA<br><b>Délégation :</b> CHTOUKA AIT BAHIA<br><b>Année scolaire :</b> 2016 / 2017 |
|---|---|--|

## ❖ Exercice 1 : Dosage de l'iode:

Une solution de Lugol est un antiseptique composé de diiode  $I_2$  que l'on dissout dans une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ). On se propose de déterminer la concentration molaire et le titre massique en diiode dans la solution commerciale étudiée. On effectue un dosage de cette solution par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ )

### I- Préparation de la solution de thiosulfate de sodium :

On désire préparer un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium à la concentration  $C = 0,100 \text{ mol/L}$  à partir du thiosulfate de sodium solide pentahydraté de formule  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

1. Calculer la masse de solide à peser et préciser le matériel à utiliser choisi dans la liste ci-dessous :

*Pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL ; fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 200 mL ; éprouvettes graduées de 25 mL, 50 mL ; erlenmeyers de 50 mL, 100 mL ; bechers de 50 mL, 100 mL ; capsule, entonnoir, spatule, balance ; pissette d'eau distillée.*

### II- Dosage :

On place la solution aqueuse de thiosulfate de sodium préparée dans une burette graduée de 25 mL. On introduit dans un bêcher un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution de Lugol. On ajoute 20 mL d'eau distillée puis quelques gouttes d'empois d'amidon. En présence de diiode, l'empois d'amidon forme un complexe de couleur violet foncé

1. Parmi la liste ci-dessus, quelle verrerie doit-on utiliser pour mesurer le volume de la solution de Lugol et les 20 mL d'eau distillée? Justifier.
2. Lors du dosage quelle espèce est oxydée ? et quelle espèce est réduite ?
3. Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux deux couples mis en jeu lors du dosage étudié.
4. En déduire que l'équation du dosage peut s'écrire :  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$  .
5. L'équivalence est observée pour un volume versé  $V_E = 8,0 \text{ mL}$  de la solution de thiosulfate de sodium. Comment se manifeste cette équivalence ?
6. Expliquer le rôle de l'empois d'amidon.

### III- Exploitation :

1. Ecrire la relation entre la quantité de matière  $n(I_2)$  de diiode apporté par la prise d'essai et la quantité de matière  $n(S_2O_3^{2-})$  d'ions thiosulfate versés à l'équivalence.
2. Montrer que la concentration  $C_0$  en diiode de la solution commerciale de Lugol peut alors s'écrire :  $C_0 = CV_E / (2V_0)$ .
3. Calculer  $C_0$  et en déduire la masse de diiode par litre de solution.

## ❖ Exercice 3 : Le luminol au service de la police scientifique

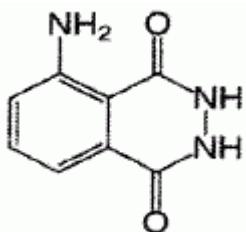
Le luminol ou 5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione est un composé organique de formule brute  $C_8H_7N_3O_2$ . Sa réaction avec certains oxydants conduit à l'émission d'une lumière d'un éclat bleu caractéristique. On parle de chimiluminescence. L'oxydant habituellement utilisé est l'eau oxygénée  $H_2O_2(aq)$ . On obtient alors après réaction des ions aminophthalate, du diazote et de l'eau.

Les ions aminophthalate sont dans ce cas dans un état excité. Ils vont retrouver leur état de repos en «dégageant leur surplus d'énergie» sous forme de photons, ce qui se traduit par l'émission d'une lumière bleue.

Toutefois, cette réaction est très lente, elle se compte en mois... Par contre, elle se produit rapidement en présence d'un composé ferrique, c'est-à-dire un composé contenant des ions fer III.

L'hémoglobine des globules rouges du sang contient des ions fer III. Le luminol va servir à déceler des traces de sang, même infimes, diluées par lavage ou séchées.

Après avoir assombri les lieux, les techniciens de la police scientifique pulvérissent un mélange de luminol et d'eau oxygénée. Au contact des endroits où du sang est tombé, des chimiluminances apparaissent avant de s'éteindre environ 30 secondes après. Un appareil photo mis en pose lente permet de localiser ces traces.



Molécule de luminol.

- ❖ Données :

- Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ; Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ; La loi des gaz parfaits

s'écrit :  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ;  
 Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ SI}$ .

## I.La lumière émise est une lumière bleue.

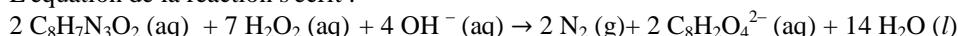
1. À quel domaine, mécanique ou électromagnétique, une onde lumineuse appartient-elle ?
2. Concernant le milieu de propagation, en quoi ces deux types d'onde se diffèrent-ils ?

La longueur d'onde de l'onde émise est voisine de 400 nm.

3. Quelle énergie un photon émis transporte-t-il lors de la désexcitation des ions aminophthalate ? sachant que l'expression de l'énergie transportée par photon s'écrit sous forme  $E = h \cdot U$  tel que  $U$  est la fréquence de l'onde émise
4. Cette valeur serait-elle plus élevée si la lumière émise était rouge ? Justifier.

## II.La réaction produite est une réaction d'oxydoréduction.

L'équation de la réaction s'écrit :



Pour illustrer cette réaction, trois solutions sont préparées :

- une solution  $S_1$  avec 1 g de luminol, 250 g d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (s) et de l'eau distillée.
- une solution  $S_2$  avec 5 g de ferricyanure de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (s) et 250 mL d'eau distillée.
- une solution  $S_3$  constituée de 0,5 mL d'eau oxygénée à 110 volumes.

Les solutions  $S_1$  et  $S_2$  sont mélangées dans un bêcher puis la solution  $S_3$  est ajoutée. Le mélange réactionnel a un volume  $V = 350 \text{ mL}$ .

On constate qu'avant l'ajout de la solution  $S_3$ , le mélange est jaune et qu'après, des taches bleues apparaissent.  
 L'eau oxygénée joue le rôle de l'oxydant.

1. Qu'appelle-t-on oxydant ?

Le titre d'une eau oxygénée exprime le volume de dioxygène (mesuré en litres dans les conditions normales de température et de pression) que peut libérer un litre d'eau oxygénée lors de la réaction de dismutation :  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \text{(aq)} \rightarrow \text{O}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} \text{(l)}$ .  
 Ainsi, une eau oxygénée à 110 volumes a une concentration molaire  $C = 9,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On veut vérifier la concentration molaire de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette solution est diluée 10 fois. On obtient la solution  $S_R$ , de concentration molaire  $C_R$ . Un prélèvement  $V_R = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution est dosé par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration molaire  $C_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les couples mis en jeu sont les suivants :  $\text{MnO}_4^- \text{(aq)} / \text{Mn}^{2+} \text{(aq)}$  et  $\text{O}_2 \text{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_2 \text{(aq)}$ .

2. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.
3. Rappeler la définition de l'équivalence. Comment l'équivalence est-elle repérée dans ce dosage ?
4. En déduire la concentration  $C_R$  de la solution diluée  $S_R$  et vérifier que la concentration de la solution d'eau oxygénée à 110 volumes est voisine de celle annoncée. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

| état        | avancement (mol) | $2 \text{MnO}_4^-$             | $+ 5 \text{H}_2\text{O}_2$     | $+ 6\text{H}^+ \rightarrow 5 \text{O}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| initial     | 0                | $C_0 V_E$                      | $C_R V_R$                      |   |
| en cours    | x                | $C_0 V_E - 2x$                 | $C_R V_R - 5x$                 | XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  |
| équivalence | $x_{\text{eq}}$  | $C_0 V_E - 2x_{\text{eq}} = 0$ | $C_R V_R - 5x_{\text{eq}} = 0$ |   |

### Exercice 3 : Spectroscopie : suivi cinétique

#### ❖ Étude du fonctionnement d'un spectrophotomètre.

Extrait d'une notice d'un spectrophotomètre :

L'appareil comprend :

- une source de lumière polychromatique (lampe) qui émet un faisceau de lumière en direction du monochromateur ;
- un monochromateur (réseau + fente) : le réseau (système dispersif) décompose la lumière et dévie les rayons suivant leur longueur d'onde (apparition des radiations colorées de la lumière). La fente (système sélectif) permet d'isoler une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée.

Cette radiation est dirigée vers la cuve contenant la solution à analyser ;

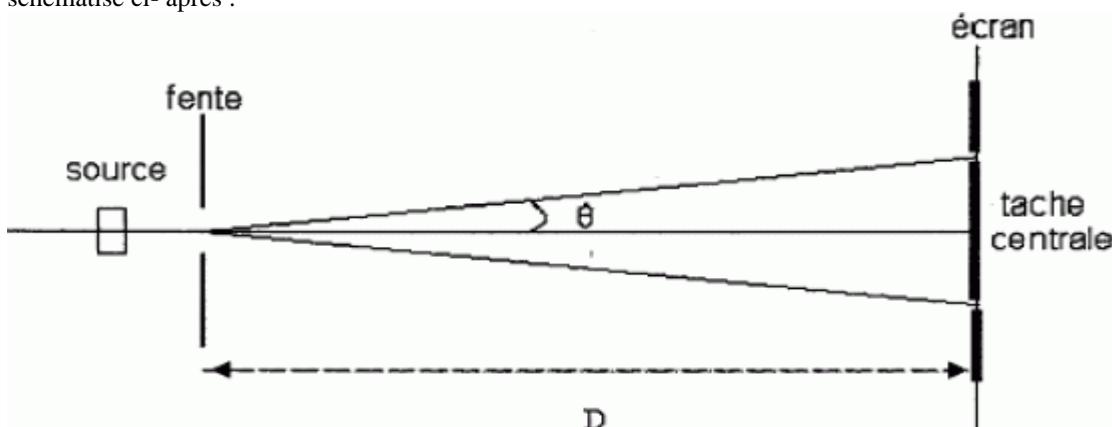
- une cuve (transparente aux radiations sélectionnées par le monochromateur) contenant la solution à étudier ;
- un photocapteur : c'est un élément photosensible (en général une diode) qui transforme le signal lumineux en signal électrique ;
- un calculateur : il traite le signal électrique pour calculer l'absorbance qui est proportionnelle à l'intensité du courant.

#### Étude du réseau.

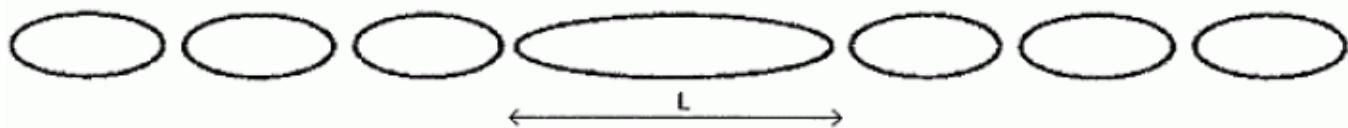
Le réseau est un dispositif optique composé d'une série de fentes parallèles ou de rayures réfléchissantes. Dans les deux cas, les traits sont espacés d'une distance constante qu'on appelle le pas du réseau.

## Étude d'une seule fente.

On place perpendiculairement à la fente un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Le dispositif est schématisé ci-après :



On observe sur l'écran, situé à la distance  $D$  de la fente, la figure suivante :



On donne  $D = 2,0 \text{ m}$  ; largeur de la fente  $a = 100 \mu\text{m}$ .

1. Quel phénomène observe-t-on lorsque la lumière traverse une fente de petite largeur ?

La relation liant la longueur d'onde  $\lambda$ , la largeur  $a$  de la fente et l'écart angulaire  $q$  est :  $q = \lambda / a$ .

2. Préciser les unités de chaque grandeur.

Lorsque les angles sont petits, on peut admettre que  $\tan q \sim q$  ( $q$  en radian).

3. Établir dans ces conditions que  $L = 2 \lambda D / a$ .

4. Déterminer la largeur de la tache centrale pour une radiation de longueur d'onde  $\lambda_1$  égale à  $500 \text{ nm}$ .

On éclaire maintenant cette même fente avec une lumière blanche. En tenant compte du résultat de la question précédente et sachant que la largeur de la tache centrale est égale à  $2,8 \text{ cm}$  pour une radiation de longueur d'onde  $\lambda_2$  égale à  $700 \text{ nm}$ ,

5. qu'observe-t-on sur l'écran ?

## Étude du réseau.

Le phénomène précédemment étudié ci-dessus permet, entre autres, d'expliquer pourquoi le réseau décompose la lumière. Sachant que l'écart angulaire  $q$  augmente avec la longueur d'onde,

6. quelle sera la couleur la plus déviée ?

## Étude du prisme.

Un prisme permet également de décomposer la lumière. Il est caractérisé par son indice de réfraction  $n$ .

7. Définir un milieu dispersif.

On souhaite étudier la déviation de rayons lumineux par un prisme de verre.

Pour cela, on utilise deux radiations, l'une rouge de longueur d'onde  $\lambda_R = 750 \text{ nm}$ , l'autre bleue de longueur d'onde  $\lambda_B = 460 \text{ nm}$ . Les indices du verre pour ces deux radiations sont

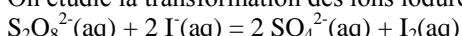
respectivement  $n_R = 1,6$  et  $n_B = 1,7$ . L'indice de l'air n'est le même pour toutes les radiations.

Les deux radiations arrivent sur la face d'entrée du prisme avec le même angle d'incidence  $i_1$ .

8. Pour laquelle de ces deux radiations, l'angle de réfraction dans le prisme est-il le plus grand ? On ne cherchera pas à déterminer la valeur des angles de réfraction.

## ❖ Suivi cinétique par spectrophotométrie d'une transformation chimique.

On étudie la transformation des ions iodure par les ions peroxydisulfate, modélisée par la réaction d'équation :



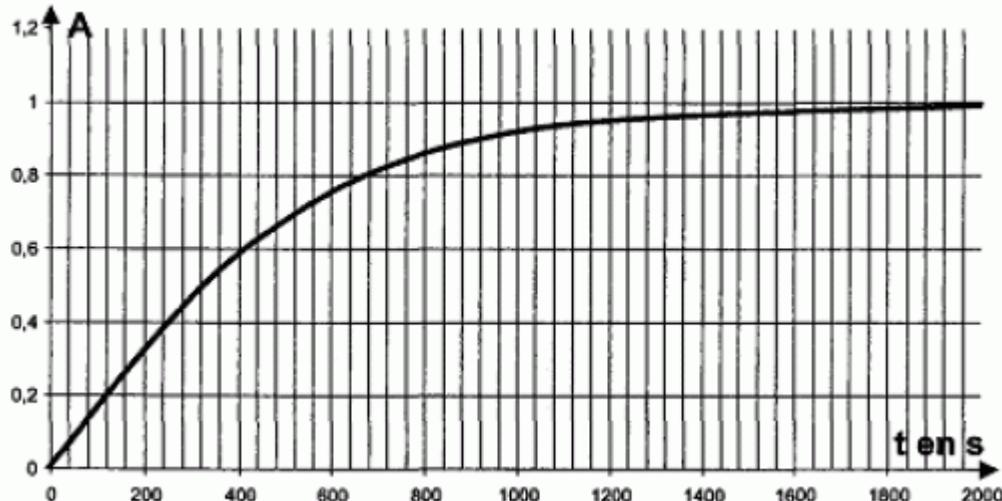
Cette transformation est suivie à l'aide du spectrophotomètre précédemment étudié, relié à un système d'acquisition de données.

Le protocole est le suivant :

On introduit dans la cuve du spectrophotomètre un volume  $V_0 = 1,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'iodure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $C_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

À  $t = 0 \text{ s}$ , on ajoute  $V_1 = 1,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ( $2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration molaire en soluté apporté  $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On mélange rapidement et on place la cuve dans le spectrophotomètre. Les mesures permettent de tracer la courbe ci-dessous donnant l'absorbance A du mélange en fonction du temps t.



Le tableau d'avancement de cette réaction est donné ci-dessous :

| état     | avancement (mol) | $S_2O_8^{2-}(aq)$ | $+ 2 I(aq)$     | $= 2 SO_4^{2-}(aq)$ | $+ I_2(aq)$ |
|----------|------------------|-------------------|-----------------|---------------------|-------------|
| initial  | 0                | $C_1V_1$          | $C_0V_0$        | 0                   | 0           |
| en cours | x                | $C_1V_1 - x$      | $C_0V_0 - 2x$   | $2x$                | x           |
| fin      | $x_f = x_{max}$  | $C_1V_1 - x_f$    | $C_0V_0 - 2x_f$ | $2x_f$              | $x_f$       |

Relation entre l'absorbance A et la concentration en diiode  $[I_2]$

La loi reliant l'absorbance d'une solution et la concentration molaire de l'espèce colorée, ici le diiode, est donnée par la relation  $A = k \cdot [I_2(aq)]$  où k est une constante.

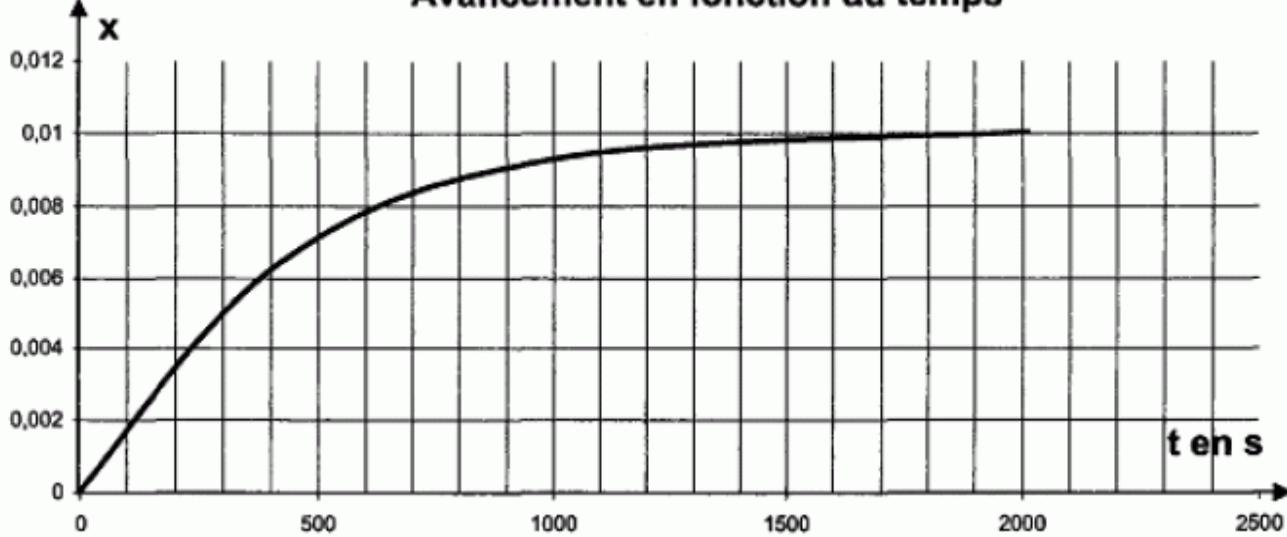
Sachant que l'ion iodure est le réactif limitant et que la réaction est totale,

1. déterminer la concentration du diiode dans le mélange à l'état final.
2. Montrer que la valeur de la constante k est  $2,0 \cdot 10^2$ . Préciser son unité.

#### Relation entre l'absorbance et l'avancement de la réaction x.

3. Montrer que  $x(t) = (V_0 + V_1) \cdot A(t) / k$ .
4. Faire le calcul numérique du coefficient  $(V_0 + V_1) / k$ .
5. Quelle est l'unité des valeurs numériques portées sur l'axe des ordonnées du graphe représenté ci-dessous ?

**Avancement en fonction du temps**



#### Étude de la vitesse volumique de réaction.

6. Définir la vitesse volumique de réaction  $v_R$ .
7. En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps.
8. Quel facteur explique cette évolution ?.
9. Déterminer le temps de demi-réaction.

