

Mots-clefs « traceurs chimiques » et « surveillance et lutte contre les pollutions ».

1 Les traceurs chimiques

Les traceurs chimiques sont devenus des outils essentiels en océanographie. Que sont-ils et que permettent-ils d'étudier ?

Document 1 – Différents traceurs

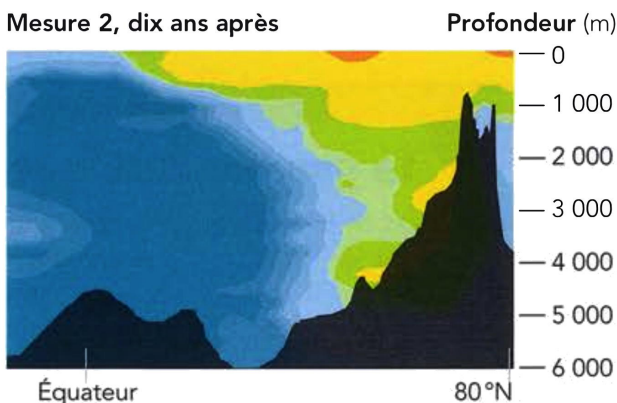
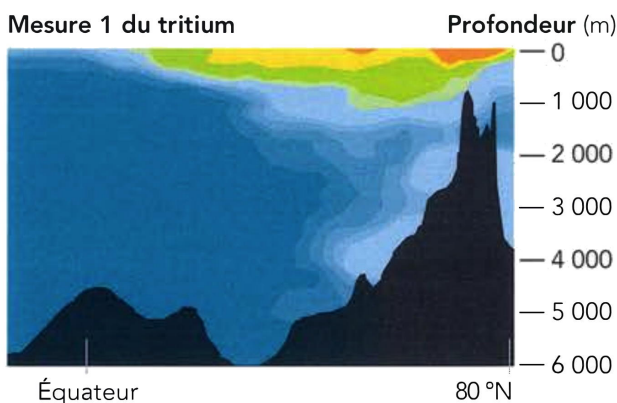
De nombreux éléments chimiques transitent par les océans.

Cette dynamique peut être suivie grâce à des mesures de très faibles quantités d'espèces chimiques appelées traceurs.

Ils permettent d'étudier les déplacements des masses d'eaux dans l'océan profond et d'établir des échelles de temps.

Deux types de traceurs sont étudiés : les traceurs naturels (ions silicate, phosphate, nitrate, dioxygène, etc.) et les traceurs transitoires apportés par l'homme (fréon, tritium, carbone, etc.).

Document 2 – Un traceur : le lithium

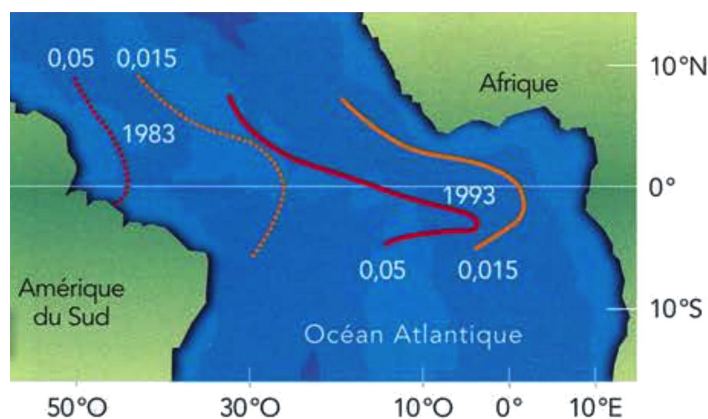


Dans les années 60, suite aux essais nucléaires, la quantité de tritium ^3H dans l'atmosphère a augmenté. Le tritium a ensuite diffusé dans les eaux de surface lors des échanges entre l'atmosphère et l'océan. Entraîné par les courants

plongeants, il s'est retrouvé en profondeur.

Les figures ci-dessus présentent le résultat de deux mesures de tritium effectuées dans l'Atlantique Nord à 10 ans d'intervalle. Dans ces documents, le tritium est repérable par les couleurs orange, jaunes et vertes.

Les CFC

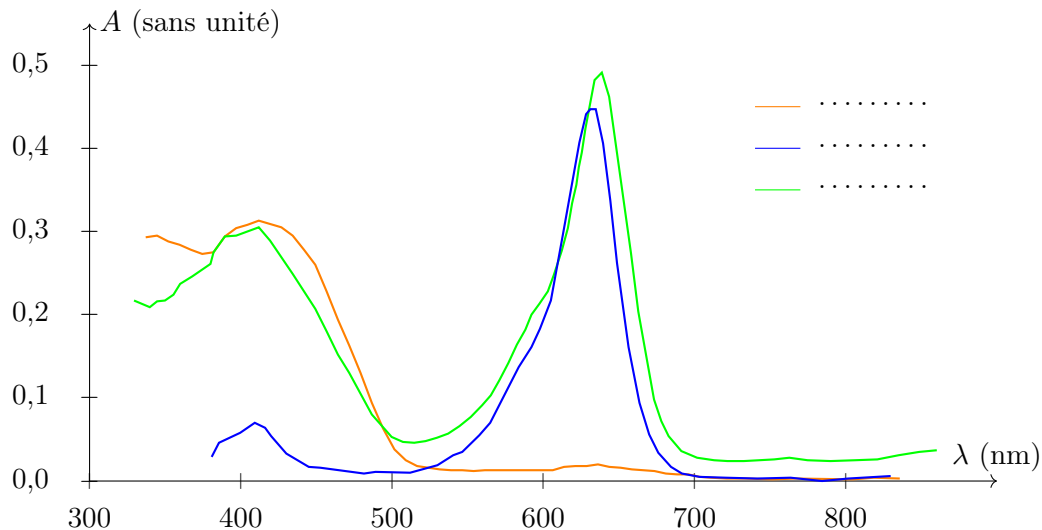


Les mesures des concentrations en fréons (chlorofluorométhane, CFC-11), gaz libérés depuis plus d'un demi-siècle par les bombes aérosol et les fluides réfrigérants, permettent de mettre en évidence un flux d'eaux profondes en Atlantique Nord et une vitesse d'advection d'environ $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

La figure précédente compare les isolignes de $0,05 \text{ pmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $0,015 \text{ pmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ entre 1983 (traits en pointillés) et 1993 (traits continus) dans la zone équatoriale de l'Atlantique. Ces données sont recueillies entre 1 600 m et 1 800 m de profondeur.

- a. Que sont les traceurs naturels ? Les fréons ?
- b. Le tritium est un émetteur β^- . Écrire son équation de désintégration. Comment suivre son avancée ?
- c. Décrire, à l'aide du document 2, le déplacement du traceur tritium.
- d. Définir les termes advection et isoligne. Dans quelle direction se dirige le flux de fréons ?
- e. Définir un traceur chimique, puis expliquer comment l'étude des traceurs permet d'analyser la circulation océanique.

2 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.

2.1 Spectre d'absorption $A = f(\lambda)$

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

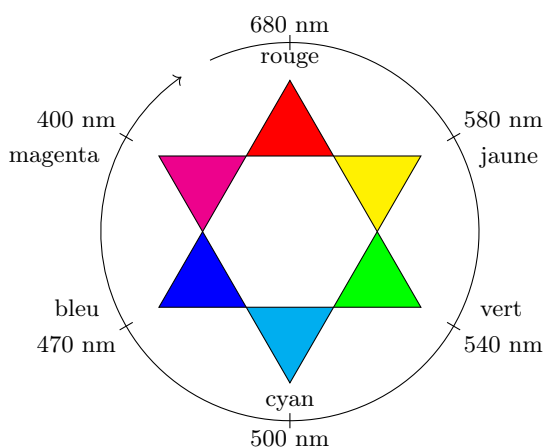
- d'une solution de jaune tartrazine (E102) ;
- d'une solution de bleu patenté (E131) ;
- d'une solution d'un sirop de menthe.

Complétez sa légende.

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

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

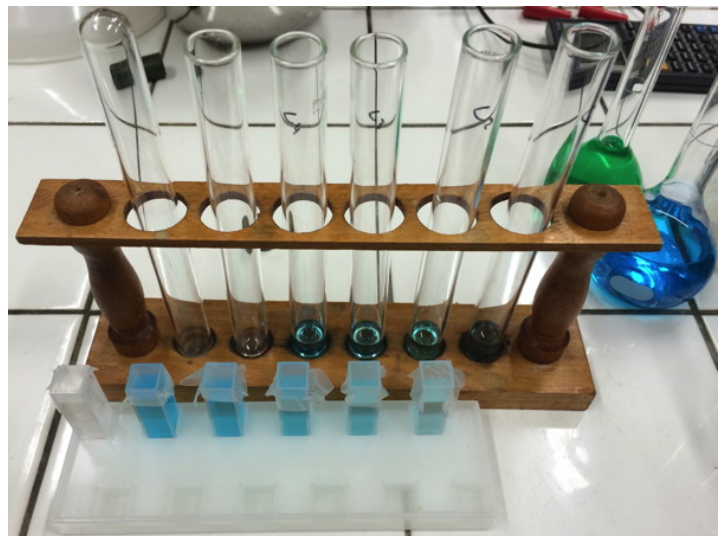
Étoile chromatique



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

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

2.2 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 $t_0 = 4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

j. 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 (mg·L ⁻¹)	$V_{\text{fillé}}$ (mL)	V_{eau} (mL)	V_0 (mL)	A
0,8	5			
1,6	5			
2,4	5			
3,2	5			
4,0	5			

2.3 Mesures de l'absorbance

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



k. 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.

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

2.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

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

m. En mode statistique deux variable 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.

2.5 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.

n. 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.

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

p. 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 ?

3 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) :

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

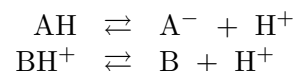
Concentration massique La concentration massique t , en gramme par litre ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), est égale à la masse m en gramme (g) divisée par le volume V en litre (L) :

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

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 $\xleftarrow{2}$).

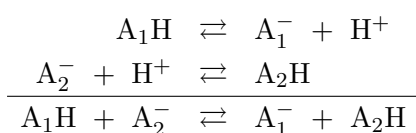
Les vitesses de ces deux transformations étant égales, les concentrations respectives des réactifs et des produits restent constantes et fixes.

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 $\tau < 1$.

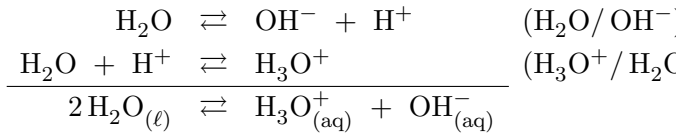
Équation acide-base En combinant deux couples acides-bases ($\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$) et ($\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$), on additionne deux demi-équations pour obtenir une équation d'une réaction acido-basique :



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 :

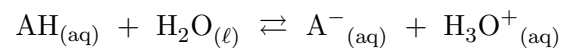
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{OH}^-]_f$$

Échelle d'acido-basicité Une solution est :

- acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$;
- basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$;
- neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Repérer l'acidité ou la basicité par rapport à $\text{pH} = 7,0$ est valable uniquement à 25°C , température à laquelle $\text{p}K_e = 14,0$.

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 :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$$

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

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

On peut démontrer que :

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

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



- $\text{pH} < \text{p}K_A - 1 \Rightarrow \text{AH}$ prédomine ;
- $\text{pH} > \text{p}K_A + 1 \Rightarrow \text{A}^-$ prédomine.

Notation p On note :

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

À 25°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 :

$$pH = pK_e + \log [OH^-]_f$$

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 : $[H_3O^+] = c$, 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 :

$$pH = -\log(c)$$

Solution de base forte Une base forte est totalement dissociée dans l'eau, et donc : $[OH^-] = c$, 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 :

$$pH = pK_e + \log(c)$$

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 ($S \cdot m^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré, par mole ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), C_i en mole par mètres cubes ($mol \cdot m^{-3}$) — des conversions entre les $mol \cdot L^{-1}$ et les $mol \cdot m^{-3}$ 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

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 stoechiométriques. 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).

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 $1/10^{\text{ème}}$ de la lumière traverse, $A = 2$ pour $1/100^{\text{ème}}$, $A = 3$ pour $1/1000^{\text{ème}}$, 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 :

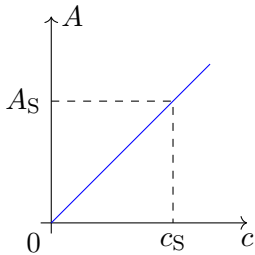
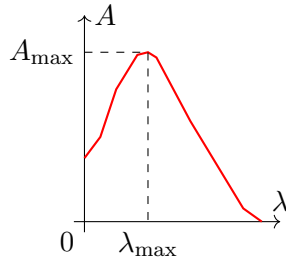
$$A = k \cdot c$$

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.

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, $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$, 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 $pH = f(V)$, 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 $pH = f(V)$: 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 :

$$\frac{dpH}{dV} = g(V)$$

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,

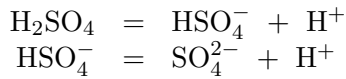
totalement dissociées dans l'eau : l'hydroxyde de sodium $NaOH$, l'hydroxyde de potassium KOH . On dit de ces bases qu'elles sont nivelées par l'eau, l'ion hydroxyde OH^- étant la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

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 l'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.

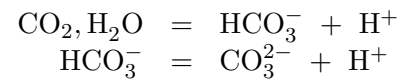
Fonctions multiples On a affaire à des fonctions multiples acides ou basiques lorsque l'on peut échanger plus d'un seul proton. Par exemple, l'acide sulfurique est deux fois acide, la première fonction étant forte et la seconde étant faible ($pK_A = 1,9$) :



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 dissout). Par exemple pour l'acide carbonique :



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

LA RADIOACTIVITÉ : CERTAINS NOYAUX SONT INSTABLES

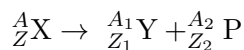
Symbole du noyau Le noyau est symbolisé par ${}^A_Z\text{X}$, où X est le symbole de l'élément chimique correspondant, A est le nombre de nucléons ou nombre de masses, et Z le nombre de protons ou numéro atomique, ou encore nombre de charges.

Isotopes Deux nucléides ${}^A_Z\text{X}$ et ${}^{A'}_Z\text{X}$ 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 :

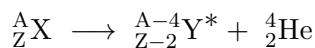


X est le noyau père, Y et P sont les noyaux fils.

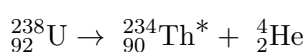
La conservation « de la charge » s'écrit : $Z = Z_1 + Z_2$ (c'est la conservation du nombre de protons).

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 :

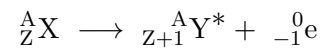


Exemple : l'isotope 238 de l'uranium se désintègre spontanément en thorium et hélium, selon la réaction nucléaire d'équation :

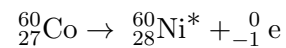


Les particules α sont arrêtées par quelques centimètres d'air, ou une simple feuille de papier. Elles sont donc peu pénétrantes, mais cependant très ionisantes : elles sont donc particulièrement dangereuses en cas d'ingestion ou d'inhalation du composé radioactif!

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

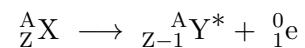


Exemple : le cobalt 60, utilisé en radiothérapie pour traiter le cancer (on combat le feu par le feu : le radioélément permet de détruire sélectivement les cellules cancéreuses) :

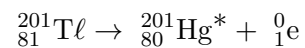


La particule β^- est assez pénétrante, forcément ionisante, mais facile à arrêter, avec une simple plaque de métal, matériau conducteur.

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

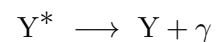


Exemple : le thallium 201, utilisé en scintigraphie myocardique, est un émetteur β^+ :



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 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 phosphatés	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 ($t_{1/2} \simeq 5600$ ans pour l'isotope $^{14}_6\text{C}$ du carbone) permet de dater des objets d'origine végétale ou animale.

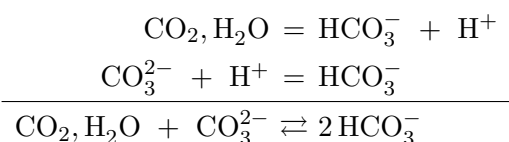
En effet, la répartition en carbone 14 est homogène autant dans le temps qu'entre l'atmosphère et les organismes vivants ;

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.

4 Correction des exercices de la séance n° 14

14.1 N° 4 p. 26 : Le système des carbonates

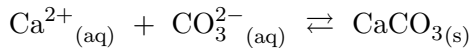
- Si p_{CO_2} la pression (partielle) en dioxyde de carbone CO_2 augmente dans l'atmosphère, la solubilité du dioxyde de carbone CO_2 dans l'eau de mer augmente ;
- On a donc plus d'acide « carbonique » $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau de mer. Or l'acide carbonique $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et les ions carbonate CO_3^{2-} sont en équilibre chimique : plus d'acide carbonique $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ signifie moins d'ions carbonate CO_3^{2-} , consommés dans le sens direct de la réaction écrite ci-dessous. C'est un déplacement de l'état d'équilibre par excès d'un des deux réactifs :



Pour rappel, les couples correspondants aux deux demi-équations sont ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$) et ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$). Si vous trouvez ces couples indigestes à écrire, vous vous enduisez d'erreur, les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont réputés pour favoriser la digestion.

- Ainsi la concentration en ions carbonate $[\text{CO}_3^{2-}]$ diminue dans les océans, au fur et à mesure qu'ils sont

contraints forcés d'absorber des quantités énormes de dioxyde de carbone. La concentration en ions calcium $[Ca^{2+}]$ étant constante, le produit $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ peut devenir inférieur à $4,47 \times 10^{-7}$ (valeur sans unité correspondant au produit de solubilité du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide), provoquant la destruction des coraux par dissolution, sens indirect de l'équation de précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide :



Omettre les indices (aq) et (s) dans une telle équation n'est pas seulement un crime, c'est la porte ouverte à toutes les fenêtres.

14.2 N° 5 p. 26 : Le système des carbonates

Première partie : calcul du DIC actuel.

Il faut tout d'abord calculer la valeur du DIC (dioxyde de carbone dissous) dans la situation actuelle, pour laquelle $pH_{oc\acute{e}an} = 8,0$. On peut calculer la concentration actuelle en ions oxonium H_3O^+ dans l'eau de mer :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= 10^{-pH_{oc\acute{e}an}} \\ [H_3O^+] &= 10^{-8,0} \\ [H_3O^+] &= 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On peut calculer la concentration actuelle en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{oc\acute{e}an}$ grâce à la relation :

$$\begin{aligned} [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= \alpha \cdot P_{CO_2}^{oc\acute{e}an} \\ [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= 2,803 \times 10^{-2} \times 3,80 \times 10^{-4} \\ [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= 1,07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple ($CO_2^{oc\acute{e}an}/HCO_3^-$), on peut calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate HCO_3^-

$$\begin{aligned} K_{A1} &= \frac{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[CO_2^{oc\acute{e}an}]} \\ \Leftrightarrow [HCO_3^-] &= \frac{K_{A1} \cdot [CO_2^{oc\acute{e}an}]}{[H_3O^+]} \\ \Rightarrow [HCO_3^-] &= \frac{1,392 \times 10^{-6} \times 1,07 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-8}} \\ \Rightarrow [HCO_3^-] &= 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A2} du couple (HCO_3^-/CO_3^{2-}), on peut calculer la concentration en ions carbonate CO_3^{2-}

$$K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow [CO_3^{2-}] &= \frac{K_{A2} \cdot [HCO_3^-]}{[H_3O^+]} \\ \Rightarrow [CO_3^{2-}] &= \frac{1,189 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-8}} \\ \Rightarrow [CO_3^{2-}] &= 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Enfin, on peut additionner les trois concentrations pour calculer le DIC :

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= [CO_2^{oc\acute{e}an}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ \text{DIC} &= 1,07 \times 10^{-5} + 1,5 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-4} \\ \text{DIC} &= 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On vérifie au passage que l'on est dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , donc l'apport des concentrations des deux autres ions est assez négligeable ($pK_{A1} = -\log K_{A1} = 5,9$ et $pK_{A2} = -\log K_{A2} = 8,9$ pour les limites des domaines de prédominance).

Deuxième partie : calcul du pH à la suite de l'augmentation.

Si la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère augmente de 50 %, sa nouvelle valeur est :

$$\begin{aligned} P_{CO_2}^{oc\acute{e}an} &= 3,80 \times 10^{-4} \times 1,50 \\ P_{CO_2}^{oc\acute{e}an} &= 5,70 \times 10^{-4} \text{ bar} \end{aligned}$$

La nouvelle concentration en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{oc\acute{e}an}$ est alors :

$$\begin{aligned} [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= \alpha \cdot P_{CO_2}^{oc\acute{e}an} \\ [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= 2,803 \times 10^{-2} \times 5,70 \times 10^{-4} \\ [CO_2^{oc\acute{e}an}] &= 1,60 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Le DIC est augmenté de 5 %, donc sa nouvelle valeur est :

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= 1,7 \times 10^{-3} \times 1,05 \\ \text{DIC} &= 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On fait l'hypothèse que le pH qui va être trouvé est tel que l'on est toujours dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , et donc que les concentrations en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{oc\acute{e}an}$ et en ions carbonate CO_3^{2-} sont négligeables :

$$\text{DIC} = [CO_2^{oc\acute{e}an}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \simeq [HCO_3^-]$$

Donc :

$$[HCO_3^-] \simeq 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse formulée qui consiste à négliger la concentration en dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2^{\text{océan}}$ par rapport à celle en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est valide, puisqu'on constate $[\text{CO}_2^{\text{océan}}] \ll [\text{HCO}_3^-]$. Il faudra vérifier la pertinence de négliger la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} dans un second temps.

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple $(\text{CO}_2^{\text{océan}}/\text{HCO}_3^-)$, on peut alors calculer la concentration en ions oxonium H_3O^+

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2^{\text{océan}}]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{A1} \cdot [\text{CO}_2^{\text{océan}}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,392 \times 10^{-6} \times 1,60 \times 10^{-5}}{1,8 \times 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la valeur du pH :

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

$$\text{pH} = -\log (1,2 \times 10^{-8})$$

$$\text{pH} = 7,9$$

On constate que l'on est bien toujours dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogénocarbonate. On peut vérifier l'hypothèse de négliger la concentration de l'ion CO_3^{2-} par rapport à celle de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A2} du couple $(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})$, qui permet de calculer la concentration en ions carbonate CO_3^{2-}

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{A2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1,189 \times 10^{-9} \times 1,8 \times 10^{-3}}{1,2 \times 10^{-8}}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse formulée qui consiste à négliger la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} par rapport à celle en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est valide, puisqu'on constate $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$.

Troisième partie : conséquences sur l'océan.

Ainsi, la conséquence d'une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone CO_2 dans l'atmosphère est une acidification des océans, néfaste à la faune et à

la flore qu'ils contiennent. Un dixième de pH de perdu peut sembler peu, mais sur les 1,37 milliard de kilomètres cubes de volume total de l'océan, c'est une modification énorme.

14.3 N° 6 p. 27 : L'acide nitrique des pluies

- L'énoncé demande de déterminer si, dans une eau de pluie, le carbonate de zinc peut se former.
- Pour cela, il faut exploiter les relations données au document 5, c'est-à-dire pour un $\text{pH} = 5,6$ et une concentration $[\text{Zn}^{2+}] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

1. montrer que $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,24 \times 10^{-6} \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$;
2. montrer qu'il y a précipitation du carbonate de zinc si $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \geq 7,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et exploiter le document 1 pour conclure ;
3. interpréter le document 3.

Solution complète.

1.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{A1} \times K_{A2} \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$= \frac{4,27 \times 10^{-7} \times 4,79 \times 10^{-11}}{(10^{-5,6})^2} [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$= 3,24 \times 10^{-6} \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

2. Le document 5 indique qu'en cas de précipitation :

$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \geq 1,0 \times 10^{-11}$$

$$\Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \geq \frac{1,0 \times 10^{-11}}{0,4} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On remplace par l'expression précédente :

$$3,24 \times 10^{-6} \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \geq 2,5 \times 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \geq \frac{2,5 \times 10^{-11}}{3,24 \times 10^{-6}} = 7,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le document 1 explique que la concentration $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ dans une eau de pluie est environ égale à $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Or $1,2 \times 10^{-5} > 7,7 \times 10^{-6}$: il y a précipitation du carbonate de zinc.

3. Les documents 3 et 4 montrent qu'en présence de carbonate de zinc (zinc « vieux »), les ions oxonium présents dans un acide ne réagissent quasiment pas avec le zinc ; d'où la longévité des gouttières.

5 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^-