

- **Calculatrices interdites**, exactement comme lors de l'épreuve du concours PT. Faire les applications numériques avec un (ou deux si c'est simple) chiffre significatif est suffisant.
- Toute A.N. sans **unité** ne comptera aucun point, et dégradera l'humeur du correcteur.
- Vérifiez l'**homogénéité** de vos relations.
- Encadrez vos résultats et soignez votre copie.

I Propriétés de l'eau de Javel

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$). Ce dernier est un composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude. Ce sont les ions ClO^- qui, de par leur caractère de fort oxydant, donnent à l'eau de Javel ses propriétés désinfectantes.

Dans tout le problème on considérera les gaz parfaits et les solutions idéales.

I.1 Généralités

- 1 - L'élément chlore fait partie de la famille des halogènes. Dans quelle colonne de la classification périodique se situe-t-il ? Quel est l'ion le plus stable qu'il tend à former ?
- 2 - Donner une représentation de Lewis de l'ion hypochlorite ClO^- , de l'acide hypochloreux HClO (on indique que O est l'atome central) et de la molécule de dichlore Cl_2 .

I.2 Décomposition de l'acide hypochloreux en phase gazeuse

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl_2O et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction d'équation :



On étudie cette réaction dans une enceinte de volume $V = 298 \text{ L}$ maintenue à la température constante de 298 K . Initialement seul HClO est présent. La pression initiale vaut $p_0 = 8,314 \text{ bar}$. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

État final et rendement

- 3 - Faire un tableau d'avancement en quantité de matière. On notera n_0 la quantité de matière initiale de HClO et ξ l'avancement.
- 4 - Déterminer la valeur de n_0 .

5 - Donner l'expression de chaque pression partielle en fonction de ξ , R , T et V et éventuellement n_0 .

6 - Donner l'expression du quotient de réaction Q_r de cette réaction, en fonction de ξ et n_0 .

7 - Déterminer l'expression de l'avancement à l'équilibre en fonction de n_0 et K° .

L'application numérique donne $\xi_f = 43,5$ mol.

On souhaite comparer cette valeur de ξ_f à la valeur maximale possible, atteinte si la réaction est quasi-totale.

8 - Déterminer la valeur de l'avancement maximal ξ_{\max} de la réaction (1).

9 - En déduire la valeur du rendement de la réaction, défini comme $\alpha = \xi_f / \xi_{\max}$.

Résolution de la LAM par dichotomie

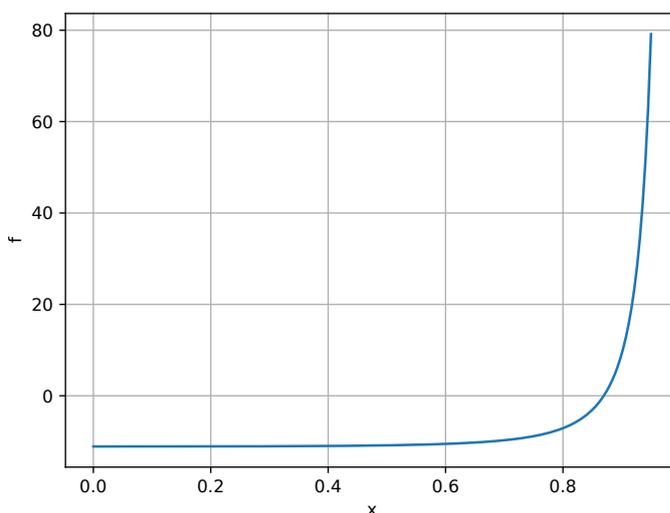
Dans le cas présent, il est possible de résoudre "à la main" l'équation $Q_r(\xi_f) = K^\circ$. Ce n'est cependant pas toujours possible. Nous voyons donc ici comment écrire un algorithme de résolution d'une équation qui utilise la méthode dichotomique.

On s'intéresse à l'équation $f(x) = 0$, avec

$f(x) = \frac{x^2}{4(1-x)^2} - K^\circ$ et $x \in [0,1]$ le rendement (appelé α ci-dessus). Le tracé de la fonction est présenté ci-contre.

On utilise le langage Python, on suppose que les bibliothèques nécessaires sont importées et que le script commence déjà par les lignes suivantes :

```
def f(x):  
    return x**2 / (4*(1-x)**2) - 11.1
```



10 - Quelles sont les propriétés de f , visibles sur le graphique, qui permettent d'appliquer la méthode de dichotomie ?

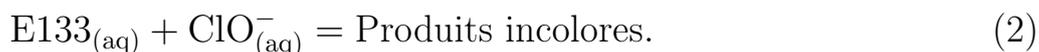
11 - Compléter l'algorithme de dichotomie ci-dessous pour qu'il retourne la valeur approchée de la solution de l'équation $f(x) = 0$.

```
epsilon = 1e-6  
a = 0  
b = 0.95  
  
while  
    m = (a+b)/2  
    if  
        a=  
        b=  
    else:  
        a=  
        b=  
  
print(m)
```

I.3 Suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d'hypochlorite de sodium

L'eau de Javel est une solution à base d'ions hypochlorite capable de décomposer de nombreuses substances organiques (d'où son pouvoir désinfectant) comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

On étudie la cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite, selon l'équation bilan :



La réaction est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse volumique v de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k [\text{E133}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta, \quad (3)$$

où α est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133), β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite ClO^- et k la constante de vitesse de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quasi-totale et volume constant.

La seule espèce colorée est le bleu brillant (E133). La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée :

$$A = a \times [\text{E133}]. \quad (4)$$

Détermination de l'ordre par rapport à E133

À l'instant $t = 0$ min, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique $c_1 = 4,54 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire volumique $c_2 = 1,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

12 - Donner l'expression de la concentration en E133 à $t = 0$ dans le bécher (on la notera $[\text{E133}]_i$) en fonction des données ci-dessus. Faire de même pour la concentration initiale $[\text{ClO}^-]_i$.

On admet que les applications numériques donnent $[\text{E133}]_i = 4,37 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{ClO}^-]_i = 5,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

13 - En quoi ceci permet-il de simplifier la loi de vitesse (3) ? Le faire en introduisant une constante de vitesse apparente k' .

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

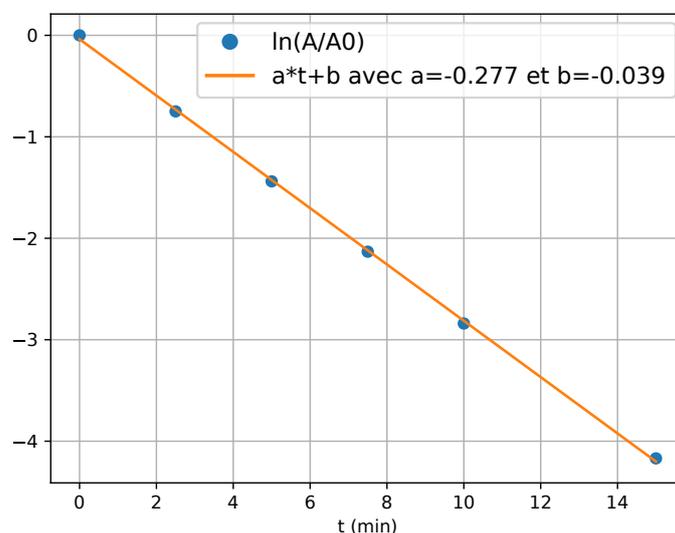
t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,582	0,275	0,138	0,069	0,034	0,009

14 - On suppose la réaction d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133). En déduire l'expression de la concentration [E133] en fonction du temps.

15 - En déduire, toujours sous l'hypothèse d'ordre 1, qu'on a alors $\ln \frac{A}{A_0} = -k't$ où A et A_0 représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant t et à l'instant initial, et où k' est la constante apparente de vitesse de la réaction.

16 - À l'aide du graphique ci-contre, conclure sur l'ordre par rapport au E133. En déduire la valeur de k' .

17 - Établir l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k' . Donner un ordre de grandeur de sa valeur. (on indique que $\ln 2 \approx 0,7$)



Détermination de l'ordre par rapport à ClO^-

On s'intéresse ensuite à la détermination de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite ClO^- . On réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$) de concentration molaire volumique $c_3 = 6,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats sont les suivants.

t (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
A	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

Ceci permet de faire les mêmes hypothèses que précédemment, de valider à nouveau un ordre 1 en [E133], et la même exploitation que pour la première expérience mène à $k' = 0,139 \text{ min}^{-1}$.

18 - Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite.

19 - En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite. On fera l'application numérique avec un chiffre significatif, et on prendra surtout garde à bien écrire l'unité.

La température comme facteur cinétique

On s'intéresse enfin à la dépendance de k en la température. On rappelle l'expression de la loi d'Arrhenius : $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, avec A et E_a indépendants de la température et R la constante des gaz parfaits.

- 20** - Supposons pour l'exemple que la constante de vitesse k de la réaction précédente double lorsque la température passe de $T_1 = 298 \text{ K}$ à $T_2 = 318 \text{ K}$. En déduire l'expression de l'énergie d'activation E_a de cette réaction en fonction de T_1 et T_2 et de R . On ne fera pas l'application numérique.
- 21** - Citer deux exemples de facteurs cinétiques autres que la température.

II Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique _____



L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl gazeux (acide fort) dans l'eau, pour obtenir une solution aqueuse qui contient des ions H^+ (ou de manière équivalente H_3O^+) et Cl^- . Cette solution peut être utilisée comme décapant ou comme détartrant, notamment pour les surfaces émaillées.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

On donne la valeur du produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$.

Dosage colorimétrique

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0 . Un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Le changement de couleur d'un indicateur coloré bien choisi est obtenu pour un volume versé $V_{\text{eq}} = 16,0 \text{ mL}$.

- 22** - Écrire l'équation de la réaction de dosage. On rappelle que dans la soude, les ions Na^+ sont spectateurs, et que dans la solution d'acide chlorhydrique il n'y a aucun HCl car ils se sont dissociés pour donner H_3O^+ (qui est l'acide qu'on cherche à titrer) et Cl^- (spectateur).

Montrer que sa constante d'équilibre à 298 K vaut 10^{14} . Justifier que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.

- 23** - On indique qu'à l'équivalence du titrage, les ions HO^- et H_3O^+ sont introduits en concentrations égales. En déduire la valeur du pH de la solution lorsqu'on est à l'équivalence.

24 - Parmi les trois indicateurs colorés ci-dessous, lequel choisir pour effectuer ce dosage ?

- Hélianthine : zone de virage pour pH entre 3,1 et 4,4.
- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH entre 6,0 et 7,6.
- Phénolphtaléine : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0.

Dosage suivi par pH-métrie

Pour améliorer la détermination du volume équivalent, le même dosage que précédemment est repris en plongeant dans le bécher une électrode reliée à un pH-mètre. Le pH est relevé après introduction, mL par mL, de la solution étalon de soude. La courbe de titrage est représentée figure 1.

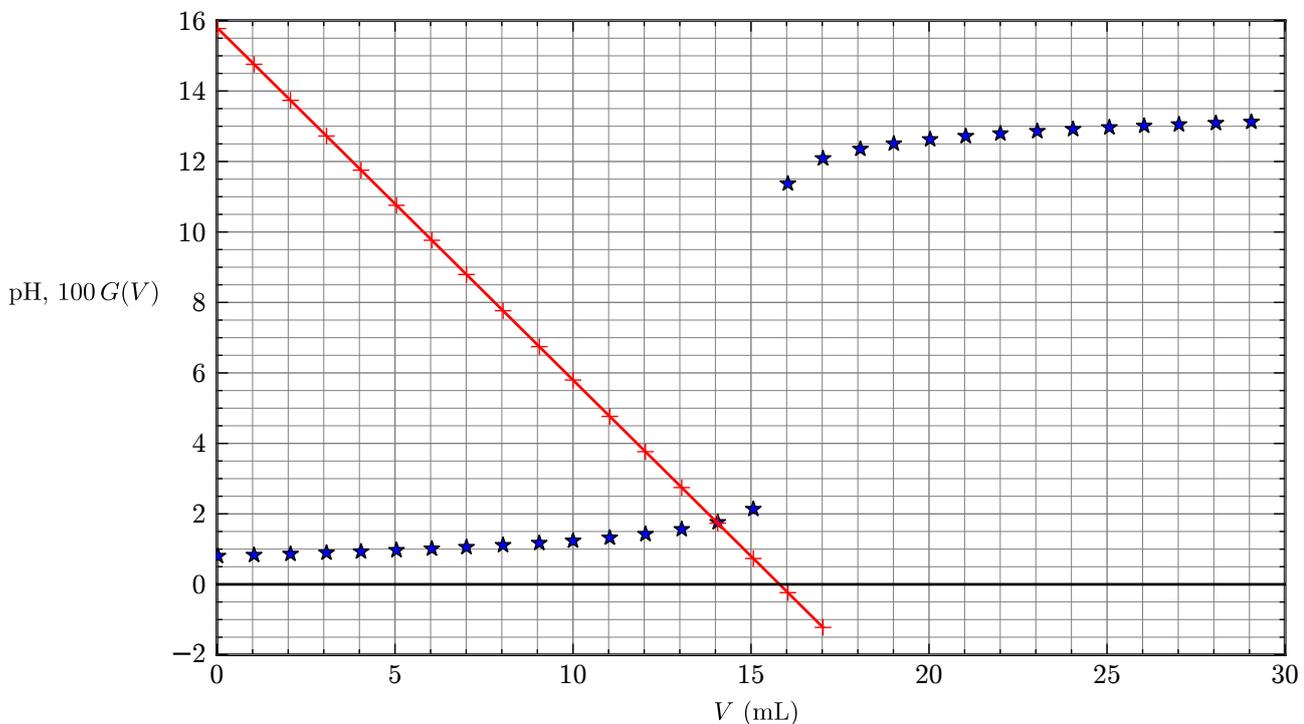


FIGURE 1 – Suivi du titrage. Les points expérimentaux de pH sont indiqués par les étoiles \star . La droite passant par les croix n'est pas utilisée pour l'instant.

25 - Expliquer comment procéder à la détermination du volume équivalent V_{eq} par lecture directe de la courbe de titrage. Le déterminer sur la figure 1.

26 - En déduire la concentration molaire C_0 en ions H_3O^+ dans la solution S_0 .

27 - En déduire la concentration molaire C dans la solution commerciale.

Analyse de l'étiquette

Données pour les AN : $1,15 \times 0,23 = 0,265$, $1,15/0,23 = 5$, $36,5 \times 265 = 9,67 \times 10^3$, $265/36,5 = 7,3$.

On souhaite ensuite comparer le résultat du titrage à l'indication de l'étiquette. La bouteille d'acide commercial photographiée ci-dessus porte l'indication 23 %. Cela signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. Ces 23 % correspondent donc au pourcentage massique P de HCl dissous dans la solution commerciale. La densité de cette solution est $d = 1,15$. La masse molaire de HCl est $M = 36,5$ g/mol.

- 28** - On considère 1 L de solution commerciale. Donner la masse d'acide chlorhydrique HCl dissout dans cette solution, puis sa quantité de matière.
- 29** - En conclusion, l'information sur l'étiquette est-elle correcte ?

Méthode de Gran

On revient sur la détermination du volume équivalent. Pour optimiser la précision de son repérage, on utilise la méthode de Gran. La fonction de Gran est définie par

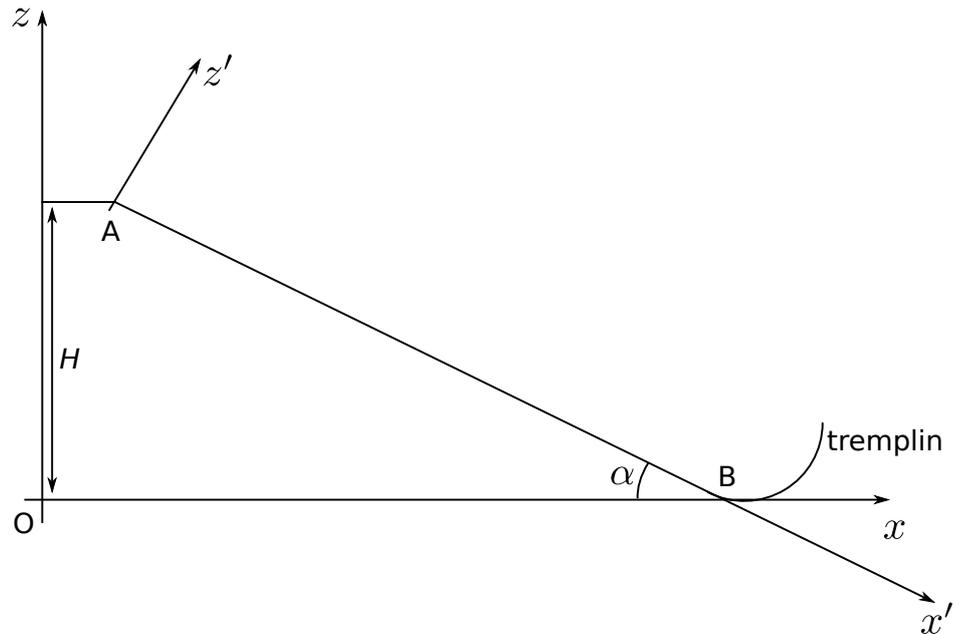
$$G(V) = 10^{-\text{pH}}(V_0 + V),$$

avec V le volume versé depuis la burette. Elle est donc calculable directement à partir des mesures expérimentales et est tracée sur la figure 1 (croix et droite qui passe par les croix).

- 30** - En raisonnant à partir d'un bilan de matière, montrer que pour $V < V_{\text{éq}}$ on a
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_b V_{\text{éq}} - C_b V}{V_0 + V}.$$
- 31** - En déduire que pour $V < V_{\text{éq}}$ on a $G(V) = C_b(V_{\text{éq}} - V)$.
- 32** - Expliquer alors comment le tracé de la fonction de Gran permet d'obtenir le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.
En exploitant cette fois la fonction de Gran, déterminer sur la figure 1 le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.
- 33** - En raisonnant sur le nombre de points de mesure utiles, expliquer pourquoi la méthode de Gran est plus précise pour estimer le volume équivalent.

III Skieur

On considère un skieur qui se lance, sans vitesse initiale au point A, dans une piste d'inclinaison moyenne $\alpha = 30^\circ$ pour un dénivelé total de $H = 10$ m. La masse du skieur et de ses équipements est $m = 100$ kg. On note $g = 10$ m/s² l'intensité de la pesanteur.



Descente sur la piste

On modélise les frottements entre la neige et les skis par la loi de Coulomb pour les frottements : la résultante des actions de la neige sur le skieur s'écrit $\vec{N} + \vec{T}$, avec \vec{N} la composante normale à la piste et \vec{T} la composante tangentielle (correspondant à des frottements), avec $\|\vec{T}\| = f\|\vec{N}\|$ et $f = 0,15$ le coefficient de frottement ski-neige.

34 - Le mouvement est-il conservatif ?

35 - Montrer à l'aide d'un PFD que $\vec{T} = -fmg \cos \alpha \vec{e}_{x'}$ (avec $\vec{e}_{x'}$ un vecteur unitaire colinéaire à \overrightarrow{AB}).

36 - Établir l'expression du travail de \vec{T} entre les points A et B, en fonction de f , m , g , H et α .

37 - En appliquant un théorème énergétique, donner l'expression de l'énergie cinétique du skieur lorsqu'il arrive au bas de la pente (point B). En déduire l'expression de sa vitesse en B en fonction de g , H , f et α .

Tremplin

On admet qu'on obtient à la question précédente $v_B = 12$ m/s.

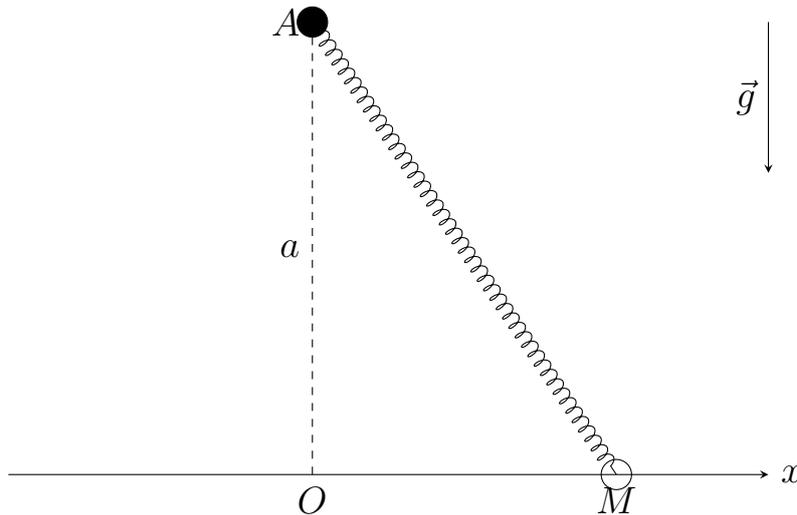
Le skieur arrive ensuite sur un tremplin et décolle de façon *verticale*. On néglige les frottements de l'air.

38 - À l'aide d'un théorème énergétique, donner l'expression de l'altitude maximale qu'il va pouvoir atteindre. Faire l'application numérique.

IV Un oscillateur particulier

L'oscillateur de Landau est un modèle théorique permettant de modéliser efficacement des systèmes physiques pour lesquelles des faibles non-linéarités sont à prendre en compte. Il s'agit d'une approximation un peu plus précise que celle de l'oscillateur harmonique pour étudier le comportement de systèmes au voisinage de leur position d'équilibre.

Un exemple de système modèle permettant de réaliser un oscillateur de Landau est un petit anneau, assimilé à un point matériel M de masse m , astreint à se déplacer sans frottement le long d'une tige rectiligne horizontale choisie comme axe (Ox) .



Cet anneau est relié à un ressort, de longueur à vide l_0 et de raideur k , dont l'autre extrémité est fixée en A . La distance de A à la tige est notée $AO = a$.

- 39 - Exprimer l'énergie potentielle E_p de la masse, d'abord en fonction de k , l_0 et AM ; puis en fonction de k , l_0 , a et x .
- 40 - La courbe d'énergie potentielle $E_p(x)$ est représentée ci-dessous sur la figure 2 dans le cas où $a = l_0/10$. Reproduire l'allure de cette courbe sur votre copie et placer dessus les positions d'équilibre stables et instables, si elles existent.
- 41 - Toujours dans le cas où $a = l_0/10$, on place initialement la masse en $x = 0,5l_0$ sans vitesse initiale. En exploitant le graphique de $E_p(x)$, indiquer entre quelles valeurs de x le mouvement va avoir lieu (donner x_{minimal} et x_{maximal}).
- 42 - La figure 3 représente encore $E_p(x)$, mais pour une autre valeur de a . Déduire de la lecture de la figure la valeur de a/l_0 .

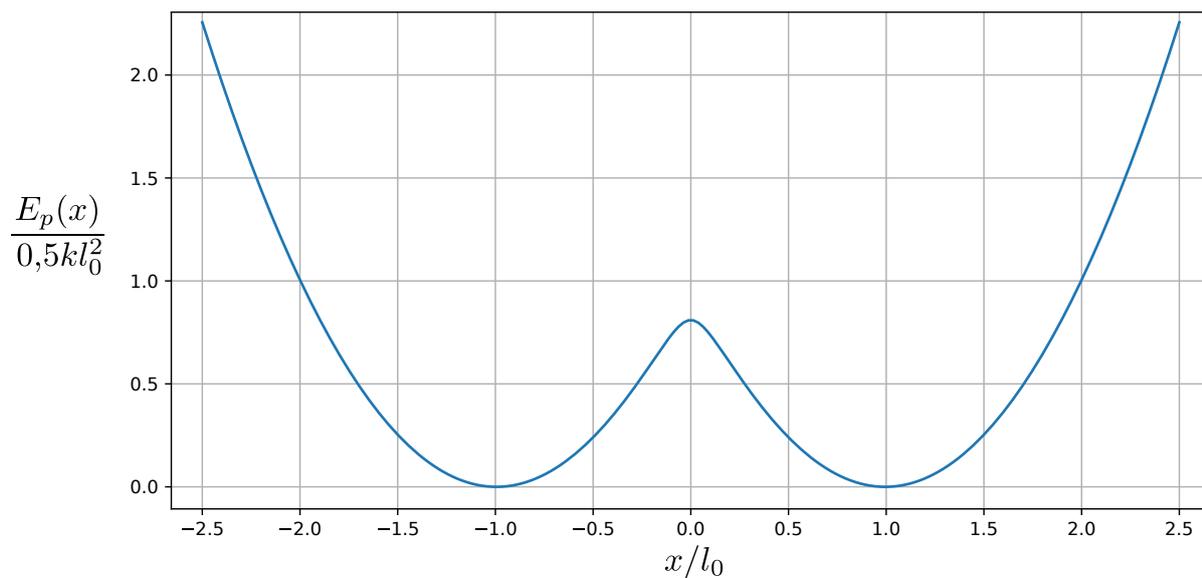


FIGURE 2 – $E_p(x)$ lorsque $a = l_0/10$.

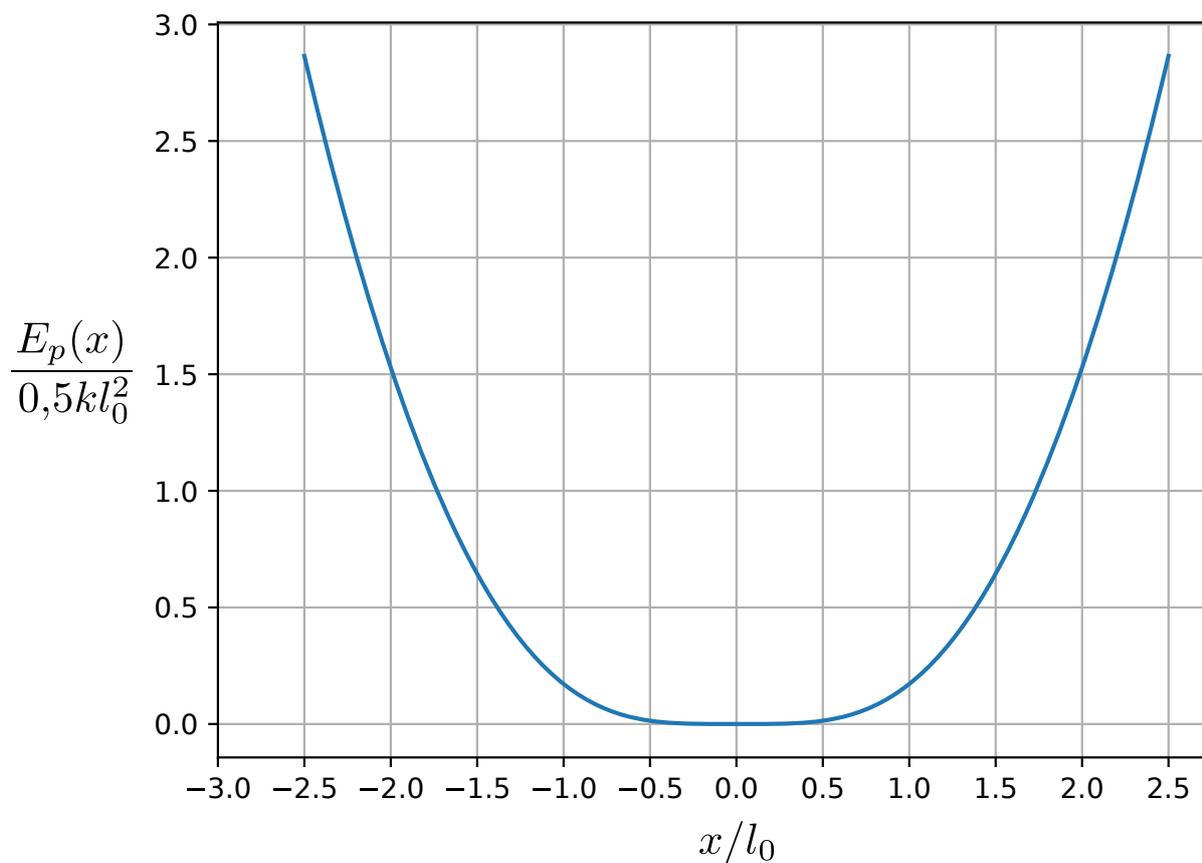


FIGURE 3 – $E_p(x)$ pour une valeur inconnue de a .