

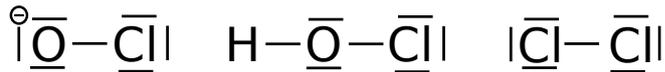
I Propriétés de l'eau de Javel

D'après CCINP MP 2016

I.1 Généralités

1 - Halogène \Rightarrow avant-dernière colonne. Il tend à gagner un électron pour atteindre la configuration électronique de la dernière colonne, donc tend à former Cl^- .

2 - Cf :



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

État final et rendement

3 - Tableau d'avancement :

	$2 \text{HClO}_{(g)}$	$=$	$\text{Cl}_2\text{O}_{(g)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
E.I.	n_0		0		0
ξ	$n_0 - 2\xi$		ξ		ξ
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$		ξ_f		ξ_f

4 - $n_0 = \frac{p_0 V}{RT} = 100 \text{ mol.}$

5 - On a $p_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot,gaz}} RT}{V}$.

* $p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{tot}} = \frac{\xi}{n_{\text{tot,gaz}}} \frac{n_{\text{tot,gaz}} RT}{V}$, soit $p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\xi RT}{V}$.

* Idem : $p_{\text{Cl}_2\text{O}} = \frac{\xi RT}{V}$.

* $p_{\text{HClO}} = x_{\text{HClO}} p_{\text{tot}} = \frac{n_0 - 2\xi}{n_{\text{tot,gaz}}} \frac{n_{\text{tot,gaz}} RT}{V}$, soit $p_{\text{HClO}} = \frac{(n_0 - 2\xi) RT}{V}$.

6 - $Q_r = \frac{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \frac{p_{\text{Cl}_2\text{O}}}{p^\circ}}{\left(\frac{p_{\text{HClO}}}{p^\circ}\right)^2} = \frac{\frac{\xi RT}{V p^\circ} \frac{\xi RT}{V p^\circ}}{\left(\frac{(n_0 - 2\xi) RT}{V p^\circ}\right)^2}$, soit : $Q_r = \frac{\xi^2}{(n_0 - 2\xi)^2}$.

7 - Dans l'état final, $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$. Donc on utilise la loi d'action des masses : $Q_r(\xi_f) = K^\circ \Leftrightarrow \frac{\xi_f}{n_0 - 2\xi_f} =$

$$\sqrt{K^\circ} \Leftrightarrow \xi_f = \sqrt{K^\circ} (n_0 - 2\xi_f) \Leftrightarrow \xi_f (1 + 2\sqrt{K^\circ}) = \sqrt{K^\circ} n_0 \Leftrightarrow \xi_f = \frac{\sqrt{K^\circ} n_0}{(1 + 2\sqrt{K^\circ})}$$

8 - Épuisement de HClO lorsque $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, soit donc $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2} = 50 \text{ mol.}$

9 - $\alpha = \xi_f / \xi_{\text{max}} = 43,5/50$, soit $\alpha = 87 \%$.

Résolution de la LAM par dichotomie

10 - f est continue, et admet un unique zéro sur l'intervalle de recherche.

11 - Cf :

```
epsilon = 1e-6
a = 0
b = 0.95

while b-a > epsilon
    m = (a+b)/2
    if f(a)*f(m) < 0:      # si f(a) et f(b) n'ont pas le même signe
        a=a                # alors c'est que le 0 de f se trouve entre a et m
        b=m
    else:
        a=m                # sinon, c'est que le 0 de f est entre m et b
        b=b

print(m)
```

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

Détermination de l'ordre par rapport à E133

12 -
$$[\text{E133}]_i = \frac{n_{\text{E133,initial}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{ClO}^-]_i = \frac{n_{\text{ClO}^-, \text{initial}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

13 - On constate que $[\text{ClO}^-]_i \gg [\text{E133}]_i$, donc au cours de la réaction $[\text{ClO}^-](t) \approx [\text{ClO}^-]_i = \text{cst}$.

On pose $k' = k[\text{ClO}^-]_i^\beta$ et on a $v = k'[\text{E133}]^\alpha$.

14 - On a $v = k'[\text{E133}]^\alpha$ avec $\alpha = 1$, et $\frac{d[\text{E133}]}{dt} = -v$, d'où l'équation $\frac{d[\text{E133}]}{dt} = -k'[\text{E133}]$.

Solution : $[\text{E133}] = [\text{E133}]_i e^{-k't}$.

15 - L'absorbance est proportionnelle à la concentration : $A = a \times [\text{E133}] = a[\text{E133}]_i e^{-k't}$.

Et à $t = 0$ ceci donne $A_0 = a[\text{E133}]_i \times 1$. Donc on a $A = A_0 e^{-k't}$.

On manipule ensuite : $\frac{A}{A_0} = e^{-k't}$, d'où $\ln \frac{A}{A_0} = -k't$.

16 - Ordre 1 validé car le tracé de $y = \ln(A/A_0)$ en fonction de t est compatible avec un modèle linéaire.

La pente est $-k'$, d'où $k' = 0,277 \text{ min}^{-1}$.

17 - Par définition, $t_{1/2}$ vérifie $[\text{E133}](t_{1/2}) = \frac{[\text{E133}]_i}{2}$. Par proportionnalité on a donc aussi $A(t_{1/2}) = \frac{A_0}{2}$,

soit donc $\frac{A(t_{1/2})}{A_0} = \frac{1}{2}$.

Donc $-k't_{1/2} = \ln \frac{A(t_{1/2})}{A_0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$, d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \approx 2 \text{ min}$.

Détermination de l'ordre par rapport à ClO^-

18 - On rappelle que $k' = k[\text{ClO}^-]_i^\beta$.

Ici par rapport à la première expérience, on a divisé $[\text{ClO}^-]_i$ par deux. Et on constate que k' est environ divisé par deux également.

Conclusion : k' est proportionnel à $[\text{ClO}^-]_i$, donc $\beta = 1$.

19 - Avec les données de l'expérience 1 : $k = \frac{k'}{[\text{ClO}^-]_i} = \frac{0,277 \text{ min}^{-1}}{5,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}} \approx 5 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

La température comme facteur cinétique

20 - On a $2 = \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{E_a \left(-\frac{1}{RT_2} + \frac{1}{RT_1}\right)}$.

On prend le logarithme : $\ln 2 = E_a \left(-\frac{1}{RT_2} + \frac{1}{RT_1}\right)$, d'où $E_a = \frac{\ln 2}{-\frac{1}{RT_2} + \frac{1}{RT_1}}$.

21 - On peut citer la présence d'un catalyseur, ou la concentration des réactifs.

II Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique

Dosage colorimétrique

22 - Dans la soude, c'est la base forte HO^- qui va réagir (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$). Elle réagit avec l'acide qu'on cherche à titrer : H_3O^+ (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$).

Donc : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$.

Constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{1}{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$.

Cette réaction est donc quasi-totale et peut bien être utilisée comme réaction de dosage.

23 - L'énoncé indique qu'à l'équivalence $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$. D'autre part on a toujours $[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e$.

Donc ici $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$ et $\text{pH}_{\text{équiv}} = \frac{1}{2}\text{p}K_e = 7$.

24 - Le changement de couleur doit avoir lieu lors du saut de pH, qui passe par 7 (question précédente), donc on choisit le bleu de bromothymol.

Dosage suivi par pH-métrie

25 - Méthode des tangentes ou tout simplement repérer à l'œil pour quel volume on estime avoir atteint le pH de 7 caractéristique de l'équivalence. On estime $V_{\text{éq}} = 15,5 \text{ mL}$.

26 - À l'équivalence on a $\frac{C_0 V_0}{1} = \frac{C_b V_{\text{éq}}}{1}$, d'où $C_0 = \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_0} = 1,55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

27 - $C = 500 C_0 = 7,75 \text{ mol L}^{-1}$.

Analyse de l'étiquette

28 - 1 L de solution commerciale pèse 1,15 kg (d'après la densité de 1,15).

La masse de HCl correspond à 23 % de cette masse : $m_{\text{HCl}} = 1,15 \times 0,23 = 0,265 \text{ kg}$.

Ceci correspond à $n = m/M = 7,3 \text{ mol}$.

La concentration en HCl apporté est donc de $\boxed{7,3 \text{ mol/L}}$.

29 - Ceci n'est pas loin des $7,75 \text{ mol L}^{-1}$ déduit du titrage.

Méthode de Gran

30 - La quantité de matière initiale de H_3O^+ est C_0V_0 . Avant l'équivalence, les HO^- versés consomment des H_3O^+ dont la quantité de matière diminue. Pour un volume V versé, on a versé C_bV moles de HO^- , et donc : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_0V_0 - C_bV$.

On peut remplacer C_0V_0 par $C_bV_{\text{éq}}$.

Ainsi $\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_bV_{\text{éq}} - C_bV}{V_0 + V}}$ (il faut diviser par le volume total $V_0 + V$ pour avoir la concentration).

31 - On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] (V_0 + V) = C_b(V_{\text{éq}} - V)$.

On remplace $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par $10^{-\text{pH}}$ et le membre de droite devient alors $G(V)$. On a donc bien $G(V) = C_b(V_{\text{éq}} - V)$.

32 - La fonction de Gran $G(V)$ s'annule pour $V = V_{\text{éq}}$. Pour déterminer le volume équivalent, il suffit donc de tracer la fonction de Gran à partir des points expérimentaux et d'interpoler le volume pour lequel elle s'annule.

Ici on peut estimer $V_{\text{éq}} = 15,8 \text{ mL}$.

33 - La fonction de Gran exploite tous les points de mesure précédent l'équivalence, soit ici une dizaine de points, alors que la lecture de la courbe de dosage n'exploite que les deux points les plus proches de l'équivalence. La précision de la méthode de Gran peut encore être améliorée par une régression linéaire.

III Skieur

34 - Le mouvement n'est pas conservatif car la force de frottement ne l'est pas.

35 - Système {skieur}, bilan des forces :

- Poids $\vec{P} = m\vec{g}$
- Réaction normale $\vec{N} = N\vec{e}_{z'}$ avec $N \geq 0$.
- Réaction tangentielle $\vec{T} = -T\vec{e}_{x'}$ avec $T \geq 0$ et $T = fN$.

PFD au même système (on suppose le référentiel galiléen) :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{N} + \vec{T}.$$

Or ici $\vec{a} = \ddot{x}'\vec{e}_{x'}$, d'où l'intérêt d'utiliser la base $\vec{e}_{x'}$, $\vec{e}_{z'}$ et de projeter sur $\vec{e}_{z'}$:

$$m\vec{a} \cdot \vec{e}_{z'} = \vec{P} \cdot \vec{e}_{z'} + \vec{N} \cdot \vec{e}_{z'} + \vec{T} \cdot \vec{e}_{z'},$$

$$0 = -mg \cos \alpha + N + 0,$$

d'où $N = mg \cos \alpha$, puis via la loi de Coulomb :

$$T = fN = fmg \cos \alpha, \quad \text{et} \quad \vec{T} = -fmg \cos \alpha \vec{e}_{x'}.$$

36 - Calculons :

$$W_{AB}(\vec{T}) = \int_A^B \vec{T} \cdot d\vec{l} = \int_A^B -T\vec{e}_{x'} \cdot dx'\vec{e}_{x'} = -T \int_A^B dx' = -T \times AB.$$

Or $T = fmg \cos \alpha$, $AB = H/\sin \alpha$, donc

$$W_{AB}(\vec{T}) = -\frac{fmgH \cos \alpha}{\sin \alpha}, \quad \text{d'où} \quad W_{AB}(\vec{T}) = -\frac{fmgH}{\tan \alpha}.$$

37 - On applique le théorème de l'énergie mécanique entre A et B, en prenant garde à considérer les forces de frottement non conservatives :

$$E_{m,B} - E_{m,A} = W_{AB}(\vec{T})$$

(la composante \vec{N} ne travaille pas).

On a $E_{m,B} = \frac{1}{2}mv_B^2$ et $E_{m,A} = mgH$, d'où

$$\frac{1}{2}mv_B^2 = mgH - mgH \frac{f}{\tan \alpha} = mgH \left(1 - \frac{f}{\tan \alpha}\right).$$

On a $\frac{f}{\tan \alpha} = 26\%$, ce qui donne la part d'énergie mécanique perdue par frottements.

$$\text{Puis } v_B = \sqrt{2gH \left(1 - \frac{f}{\tan \alpha}\right)}.$$

38 - L'altitude maximale qu'il peut atteindre est donnée par la conservation de l'énergie mécanique, entre

B et un point C d'altitude z_C et de vitesse nulle. On a alors $mgz_C = \frac{1}{2}mv_B^2$, soit $z_C = \frac{v_B^2}{2g} = 7,2 \text{ m}$.

IV Un oscillateur particulier

39 - L'énergie potentielle de pesanteur est constante (altitude constante). La réaction de la tige ne travaille pas. Il ne reste que l'énergie potentielle associée au ressort :

$$E_p = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2 = \frac{1}{2}k(AM - l_0)^2.$$

Or $AM^2 = a^2 + x^2$ donc on a aussi $E_p(x) = \frac{1}{2}k(\sqrt{a^2 + x^2} - l_0)^2.$

40 - Position d'équilibre stable = là où $E_p(x)$ est minimale (donc il y en a deux) ; position d'équilibre instable = là où $E_p(x)$ est maximale (donc il y en a une).

41 - Pas de vitesse initiale donc l'énergie mécanique est égale à $E_p(x = 0,5l_0)$. On voit donc qu'il y a un mouvement périodique, entre $x = 0,5l_0$ et $x = 1,4l_0$ environ.

42 - On voit que $E_p(0) = 0$, ce qui n'est possible que si $a = l_0.$