

nom :

TS 1	CONTRÔLE DE SCIENCES PHYSIQUES	03/11/05
------	--------------------------------	----------

Lors de la correction il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction de la copie.

Les réponses seront **expliquées** et données sous forme **littérale** puis **numérique** quand les données du texte le permettent.

I/ Étude cinétique par suivi spectrophotométrique (9 points)

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique. Cette transformation est considérée comme totale.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par spectrophotométrie, méthode qui consiste à mesurer l'absorbance A de la solution.

1. Étude théorique de la réaction

1.1. Donner la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur. /0,5

1.2. Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations correspondantes. /1

2. Suivi de la réaction

À la date $t = 0$ s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,00 mL d'eau et 2,00 mL d'eau oxygénée à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

On remplit une cuve spectrophotométrique, et on relève les valeurs de l'absorbance au cours du temps. On détermine alors, grâce à la loi de Beer-Lambert, la concentration $[\text{I}_2]$ du diiode formé.

2.1. Le mélange initial est-il stœchiométrique ? /0,5

2.2. Établir littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement). /0,5

2.3. Établir la relation entre $[\text{I}_2]$ et l'avancement x de la transformation. /0,5

2.4. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée. /1

2.5. Rappeler l'expression littérale de la relation entre la concentration d'une espèce colorée dans une solution et l'absorbance de cette solution (loi de Beer-Lambert). /0,5

2.6. Lorsque transformation est terminée l'absorbance est $A = 1,30$. Quel est le coefficient K de la loi de Beer Lambert dans les conditions de l'expérience ? /0,5

3. Exploitation des résultats

Les mesures réalisées en TP sont les suivantes :

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[\text{I}_2]$ (mmol.L^{-1})	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

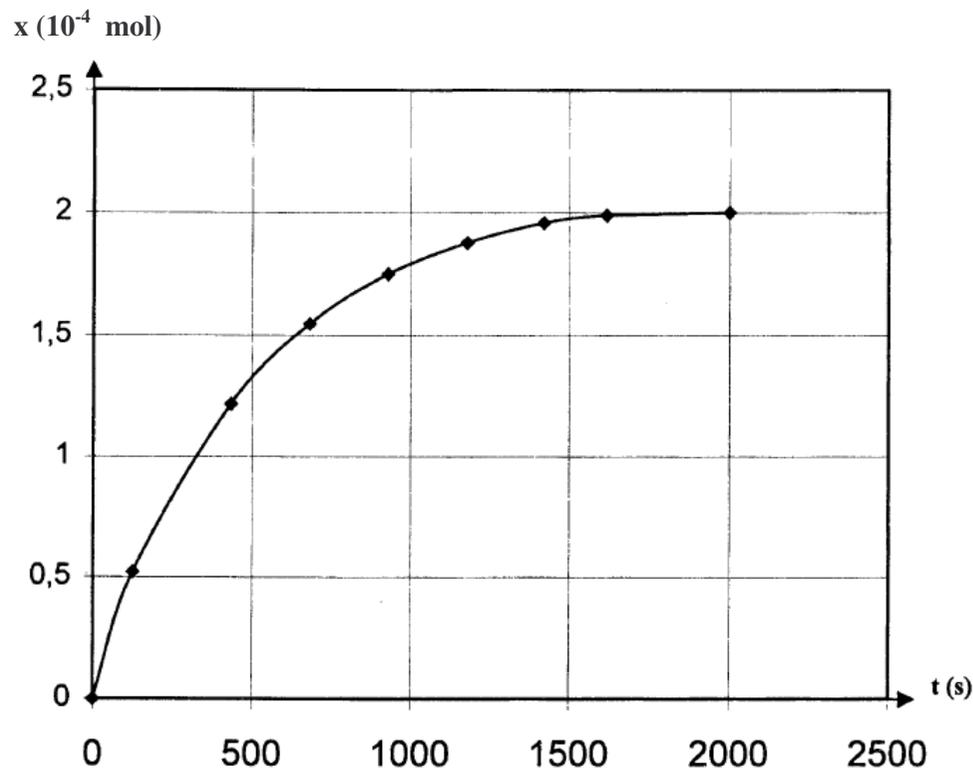
La courbe ci-dessous représente les variations de l'avancement x de la transformation en fonction du temps.

3.1. Calculer la valeur de l'avancement pour $t = 434$ s. /1
Vérifier le point placé sur la courbe.

3.2. Définir la vitesse volumique de la réaction. /1
Calculer sa valeur à la date $t = 500$ s.

3.3. Comment varie la vitesse volumique de réaction ? Justifier. /1
Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ?

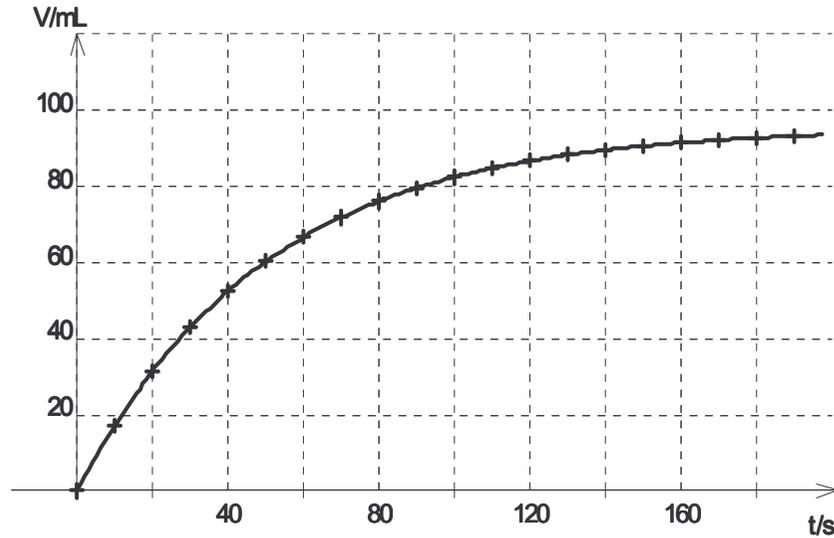
3.4. Donner la définition du temps de demi-réaction, puis le déterminer. /1



II/ Détartrage (4 points)

Le carbonate de calcium, $\text{CaCO}_3(s)$, est le principal constituant du calcaire. Sa réaction avec les ions oxonium, H_3O^+ , produit du dioxyde de carbone, $\text{CO}_2(g)$, des ions calcium, $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ et de l'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction. /0,5
2. Établir l'expression de l'avancement x de la réaction en fonction du volume V de gaz dégagé et du volume molaire des gaz, V_m . /0,5
3. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de V et V_m . /1
4. Lors d'une séance de TP, à la température $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ et sous la pression $P = 1,008 \cdot 10^5\text{ Pa}$ on a obtenu les résultats représentés sur le graphique ci-dessous. Le volume de solution est de 100 mL.



- a. Calculer le volume molaire des gaz, V_m , dans les conditions de l'expérience. /0,5
- b. Calculer la vitesse de la réaction à la date $t = 60\text{ s}$. /1,5

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ unités S.I.

Zéro absolu $\approx -273\text{ }^\circ\text{C}$

III/ La houle (7 points)

La houle est formée par le vent : c'est un phénomène périodique, se présentant sous l'aspect de vagues parallèles avec une longueur d'onde λ de l'ordre de 100 m au large, où la profondeur moyenne de l'océan est d'environ 4000 m.

On peut classer les ondes de surface, en fonction de leurs caractéristiques et de celles du milieu de propagation, en "ondes courtes" et en "ondes longues".

- Ondes courtes : lorsque la longueur d'onde λ est faible par rapport à la profondeur locale h de l'océan (au moins $\lambda < 0,5.h$).

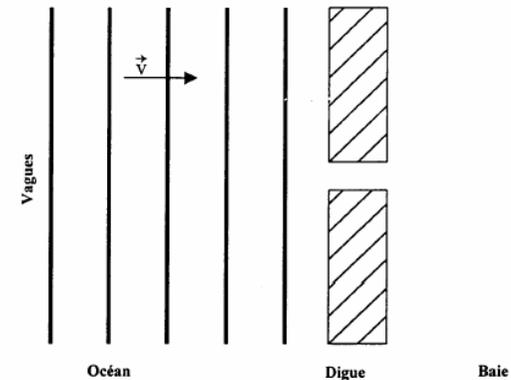
$$\text{Leur célérité } V \text{ est définie par : } V = \sqrt{\frac{g \cdot \lambda}{2\pi}}.$$

- Ondes longues: lorsque la longueur d'onde λ est très grande par rapport à la profondeur h de l'océan ($\lambda > 10.h$).

$$\text{Leur célérité } V \text{ est définie par : } V = \sqrt{g \cdot h}.$$

g est l'intensité du champ de pesanteur terrestre; on prendra $g = 10\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

1. Au large (avec $h_1 = 4000\text{ m}$), une houle a une longueur d'onde $\lambda_1 = 80\text{ m}$.
 - a. Cette houle est-elle classée en ondes courtes ou longues? /1
 - b. Calculer la célérité V_1 de cette houle, ainsi que la période T de ses vagues. /1,5
2. Cette houle arrive près d'une côte sablonneuse, la profondeur de l'eau est alors $h_2 = 2,0\text{ m}$.
Quelle est la nouvelle célérité V_2 , ainsi que la nouvelle longueur d'onde λ_2 ? /2
3. Sur ces fonds ($h_2 = 2,0\text{ m}$), les vagues de houle arrivent parallèlement à une digue rectiligne, coupée par un chenal de 30 m de large, et qui ferme une assez vaste baie dans laquelle la profondeur est toujours $h_2 = 2,0\text{ m}$..
 - a. Le vent local étant nul, que peut-on observer sur une vue aérienne de ce site, derrière la digue, coté terre? Quel nom porte le phénomène observé? /1
 - b. Quelle comparaison permet de prévoir l'ampleur du phénomène observé? /1
 - c. Représenter sur le schéma ci-dessous l'aspect de la surface de l'eau (vagues) de façon réaliste. /0,5



I/ Étude cinétique par suivi spectrophotométrique

1.1. Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

1.2. Couple $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ réduction de l'eau oxygénée : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ oxydation des ions iodure : $2\text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$

2.1. $n_1 = n(\text{I}^-)_i = C_1 \times V_1 = 0,100 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,00 \text{ mmol}$
 $n_2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = C_2 \times V_2 = 0,100 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,200 \text{ mmol}$

D'après l'équation de la réaction, les réactifs sont en proportions stœchiométriques si $\frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{2} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i}$,

or ici $n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i} = \frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{10}$, les réactifs **ne sont pas** dans les proportions **stœchiométriques**

2.2.

Équation	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+ $2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+ $2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	= $\text{I}_{2(\text{aq})}$	+ $4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
État initial	n_2	n_1	Excès	0	beaucoup
État intermédiaire	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	Excès	x	beaucoup
État final	$n_2 - x_f$	$n_1 - 2x_f$	Excès	x_f	beaucoup

2.3.

$[\text{I}_{2(\text{aq})}] = \frac{x}{V_T}$ avec $V_T = 20,0 + 8,00 + 2,00 = 30,0 \text{ mL}$

2.4. Si le diiode est limitant alors $n_1 - 2x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}} = \frac{n_1}{2} = 1,00 \text{ mmol}$

Si l'eau oxygénée est limitant alors $n_2 - x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}} = n_2 = 0,200 \text{ mmol}$

Le **réactif limitant est l'eau oxygénée** car elle conduit à la valeur de x_{max} la plus faible.

$[\text{I}_{2(\text{aq})}]_{\text{th}} = \frac{x_{\text{max}}}{V_T} = \frac{0,200}{30,0} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 6,67 \text{ mmol.L}^{-1}$ lorsque la transformation est terminée.

2.5. L'absorbance est **proportionnelle** à la concentration de l'espèce colorée.

2.6. $A = K \cdot [\text{I}_2]$ donc $K = A / [\text{I}_2] = 1,30 / 6,67 \cdot 10^{-3} = 195 \text{ L.mol}^{-1}$.

3.1. A $t = 434 \text{ s}$ on a $[\text{I}_{2(\text{aq})}] = 4,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Donc $x = [\text{I}_{2(\text{aq})}] \cdot V_T = 4,06 \cdot 10^{-3} \times 30,0 \cdot 10^{-3} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Cela correspond au point placé sur la courbe.

3.2. $v(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dx}{dt}$. On **trace la tangente** à la courbe à la date considérée, le coefficient directeur est alors égal à $\frac{dx}{dt}$.

Donc $v(500) \approx \frac{1}{30,0 \cdot 10^{-3}} \frac{2,5 \cdot 10^{-4} - 0,6 \cdot 10^{-4}}{1300 - 0} \approx 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

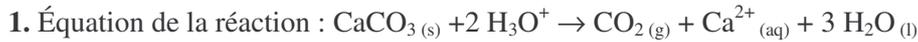
3.3. $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où $\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t , on voit sur la courbe que cette valeur **diminue** au cours du temps. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps. Le facteur cinétique responsable de cette diminution est la **concentration des réactifs** (qui diminue au cours du temps).

3.4. Le temps de demi-réaction est la durée pour laquelle l'avancement vaut $x_f / 2$.

Sur le graphique, on lit $t_{1/2}$ pour $x = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{2}$.

Voir courbe: $t_{1/2} = 3 \cdot 10^2 \text{ s}$ (1 seul chiffre significatif, lecture peu précise)

II/ Détartrage (points)



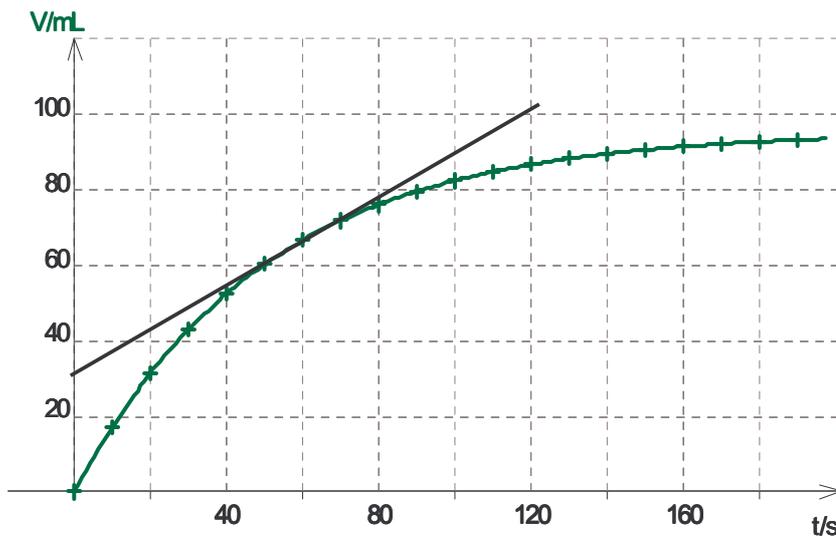
2. $x = n(\text{CO}_2(g)) = V/V_m$.

3. $v(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V_T} \frac{d \frac{V}{V_m}}{dt} = \frac{1}{V_m \cdot V_T} \frac{dV}{dt}$ car V_m est constant.

4.a. $V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times (273 + 20)}{1,008 \cdot 10^5} = 0,0242 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. Il faut tracer la tangente à la courbe.

$v(60) \approx \frac{1}{24,2 \times 100 \cdot 10^{-3}} \frac{100 \cdot 10^{-3} - 30 \cdot 10^{-3}}{120 - 0} \approx 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



III/ La houle

1. a. $\frac{\lambda_1}{h_1} = \frac{100}{4000} = 0,025 < 0,5$. Ce sont donc des ondes courtes.

b. $V_1 = \sqrt{\frac{g \cdot \lambda}{2\pi}} = \sqrt{\frac{10 \times 80}{2\pi}} = 11,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $T = \frac{\lambda_1}{V_1} = \frac{80}{11,3} = 7,1 \text{ s}$

2. On fait l'hypothèse d'ondes longues.

$V_2 = \sqrt{g \cdot h} = \sqrt{10 \times 2,0} = 4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $\lambda_2 = V_2 \cdot T = 4,5 \times 7,1 = 32 \text{ m}$.

On vérifie l'hypothèse : $\frac{\lambda_2}{h_2} = \frac{32}{3} \approx 11 > 10$. Ce sont donc bien des ondes longues.

3.a. On peut observer des ondes circulaires dont la source est située sur le chenal. C'est le phénomène de diffraction.

3.b. Il faut comparer la largeur de l'ouverture et la longueur d'onde. Ici les deux sont proches (32 m et 30 m) donc le phénomène sera très visible.

3.c. Schéma.

