

Composition N°3 de Physique Chimie de TS2

Durée 3h30. Total sur 40 points.

La calculatrice personnelle est autorisée. Il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction.Faire chacun des exercices sur une copie séparée.**EXERCICE 1 : VOYAGER EN SE REPERANT : LE GPS ET LES HORLOGES (16 points)**

De nombreuses activités humaines demandent un repérage précis (latitude, longitude, altitude) sur le globe terrestre ou dans son voisinage.

Actuellement, le Global Positioning System (GPS) a supplanté toutes les autres technologies permettant de repérer sur le globe terrestre, avec une précision voisine de 20 m, un mobile équipé d'un récepteur.

Les différentes parties du problème portent sur les satellites et la mesure du temps. Elles s'appuient sur un texte paru dans la revue « La Recherche » dont les extraits sont donnés en caractères italiques.

1 Les satellites

« En avion, en voiture, en bateau, à pied, en montagne, dans le désert, par beau temps ou au milieu d'une tempête, le GPS donne tout à la fois la position géographique, l'altitude et l'heure exacte.

Principe : au lieu d'utiliser des repères terrestres ou de suivre les étoiles, l'utilisateur, muni d'un récepteur, mesure la distance entre lui-même et au moins 4 des 24 satellites de la constellation Navstar. Le récepteur convertit ces distances pour retrouver la latitude, la longitude et l'altitude.

Répartis sur six orbites circulaires inclinées de 55° par rapport à l'Equateur, ces satellites évoluent à une altitude de 20 180 kilomètres. Avec une vitesse proche de $14\,000\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, ils accomplissent un tour du monde en 12 heures. Leur configuration mouvante a été calculée pour qu'au moins quatre d'entre eux soient toujours en vue (99,9% du temps) depuis n'importe quel endroit de la planète »

On rappelle que l'orbite des satellites est circulaire.

Données :

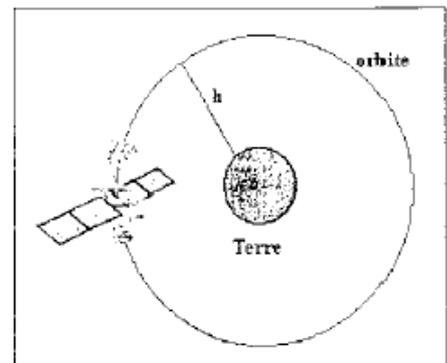
Intensité de pesanteur : $g = 9,80\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

Masse de la Terre : $M_T = 5,98 \times 10^{24}\text{ kg}$

Rayon de la Terre : $R_T = 6380\text{ km}$

Constante de gravitation : $G = 6,67 \times 10^{-11}\text{ N}\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{m}^2$.

- 1.1. Quelle est l'expression vectorielle de l'accélération \vec{a}_G d'un satellite en fonction des données de l'énoncé ?
Montrer que ce mouvement circulaire est uniforme.
- 1.2. Quelle est l'expression de sa vitesse en fonction de G , R_T , M_T , h dans un référentiel géocentrique ? (h est l'altitude du satellite)
- 1.3. Vérifier que la vitesse des satellites sur leur orbite et la période T de rotation, données dans le texte, sont compatibles avec l'altitude.
- 1.4. Un tel satellite est-il géostationnaire ? Justifier.

**2. Les ondes**

« Toutes les millisecondes, les satellites émettent des signaux codés sous forme d'ondes radio émises sur deux fréquences différentes (1,6 et 1,2 GHz) et dont la réception au sol va permettre de calculer la position. Un certain nombre de facteurs limite encore, et de façon systématique, la précision du GPS. Par exemple, puisque le signal GPS n'est émis que toutes les millisecondes, un récepteur mobile verra chuter la précision de ces mesures d'autant plus qu'il se déplace vite. Autre difficulté, nuisant à l'exactitude : les ondes ne se propagent pas à une vitesse constante dans la partie la plus haute de l'atmosphère, car celle-ci n'est pas homogène. Citons enfin la position géographique des quatre satellites utilisés par le récepteur : la mesure a d'autant plus de chances d'être faussée que les satellites visibles sont près de l'horizon. En effet, les signaux traversent alors une couche plus épaisse d'une atmosphère parfois non homogène. Tous ces éléments font que les récepteurs vendus aujourd'hui dans le commerce affichent une erreur standard de l'ordre de 20 mètres.

Plus complexes encore, les récepteurs géodésiques (donnant une précision de l'ordre du centimètre) corrigent eux-mêmes les erreurs dues aux variations de la vitesse des ondes dans la partie la plus haute de l'atmosphère. Pour cela, ils enregistrent les deux signaux ... que chaque satellite émet simultanément ... Ces deux signaux se propagent à des vitesses légèrement différentes »

Les ondes radio sont des ondes électromagnétiques comme les ondes lumineuses et se propagent à la célérité $c = 3,00 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le vide.

- 2.1. Dans cette question, on négligera les perturbations introduites par l'atmosphère sur la durée du trajet des ondes.

- 2.1.1. Calculer les longueurs d'onde dans le vide des ondes émises par les satellites.

2.1.2. Quelle est la durée t mise par le signal pour aller du satellite S au récepteur R si le satellite est situé à la verticale de R à l'altitude de 20 180 km ?

2.1.3 Pour une mesure unique, l'erreur sur la distance verticale est de 20 m en standard. Calculer (en nanosecondes) l'erreur Δt sur la durée de propagation du signal. Comparer t et Δt et commenter.

2.1.4 Pour une série de N mesures, les lois de la statistique montrent que l'erreur est divisée par un facteur \sqrt{N} .

Calculer N pour que l'erreur passe de 20 m à 20 cm.

Le signal GPS étant émis toutes les millisecondes, calculer la durée nécessaire pour effectuer ces N mesures. Discuter l'intérêt d'une telle précision pour un récepteur mobile.

2.2. En fait, entre le récepteur et le satellite le signal traverse les couches successives de l'atmosphère et se propage alors à une célérité différente de c . La fréquence et la longueur d'onde du signal sont-elles modifiées lors de la traversée de l'atmosphère ? Justifier.

2.3. A quel phénomène ondulatoire fait allusion la dernière phrase du texte ?

3. Les horloges

Avant l'invention du GPS, pour connaître leur longitude, les navigateurs comparaient l'heure locale (heure déterminée d'après la position du Soleil ou d'une étoile) et au même moment l'heure du méridien de Greenwich donnée par une horloge embarquée dans le navire. La précision de la position du navire dépendait de la précision de la mesure de cet écart horaire

Dans une horloge à balancier, pour une faible amplitude α , la période T vérifie la relation

$$T = T_0 \left(1 + \frac{\alpha^2}{16}\right) \text{ avec } T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \text{ où } l \text{ est la longueur du balancier et } g \text{ l'intensité du champ de pesanteur, } \alpha \text{ est en radian.}$$

3.1. Montrer, par analyse dimensionnelle, que $\sqrt{\frac{l}{g}}$ est homogène à une durée.

3.2. Quel écart relatif par rapport à T_0 observe-t-on sur la période de ce pendule lorsque l'amplitude est de 4° ?

3.3. Une horloge à balancier a une période $T_1 = 2,000$ s en un lieu où l'accélération de la pesanteur vaut $g_1 = 9,810 \text{ N.kg}^{-1}$.

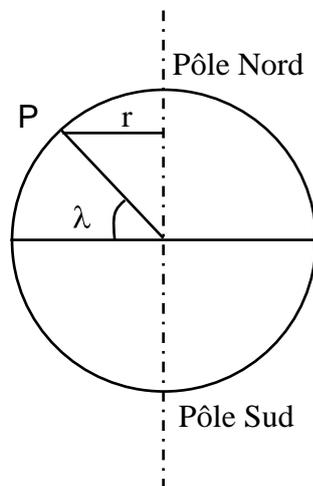
Quelle sera la période T_2 d'une horloge identique de même longueur en un lieu où $g_2 = 9,800 \text{ N.kg}^{-1}$ en conservant la même amplitude ?

3.4. Pourquoi une horloge à balancier ne convient-elle pas pour déterminer une longitude ?

3.5. En 1764, pour s'affranchir de cet inconvénient, John Harrison parvint à fabriquer une horloge utilisant un ressort spiral, qui après un voyage aller et retour entre Plymouth et La Barbade ne dériva pas de plus de 15 s en 156 jours. Calculer la précision de cette horloge.

3.6. A quelle distance, en kilomètres, calculée sur le parallèle de Plymouth, correspondent les 15 s de dérive observées lors du voyage de John Harrison ? La latitude de Plymouth est de 50° nord.

On rappelle que la latitude λ d'un point P est l'angle entre le plan de l'équateur et la droite joignant P au centre de la Terre. Un parallèle est un cercle de rayon r à la surface de la Terre. Tous les points de ce cercle sont à la même latitude λ .

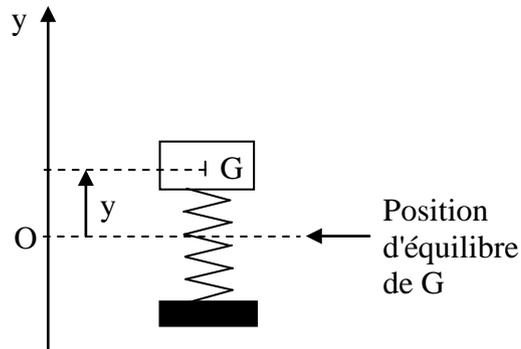


EXERCICE 2 : SYSTÈMES LIBRES ET FORCÉS DANS UNE AUTOMOBILE (12 pts)

1. La suspension : les amortisseurs.

La suspension d'une automobile permet d'atténuer les oscillations verticales, inconfortables et dangereuses pour les passagers, se produisant lors du passage dans un trou ou sur un obstacle. Elle se compose au niveau de chaque roue d'un ressort et d'un amortisseur (généralement à huile).

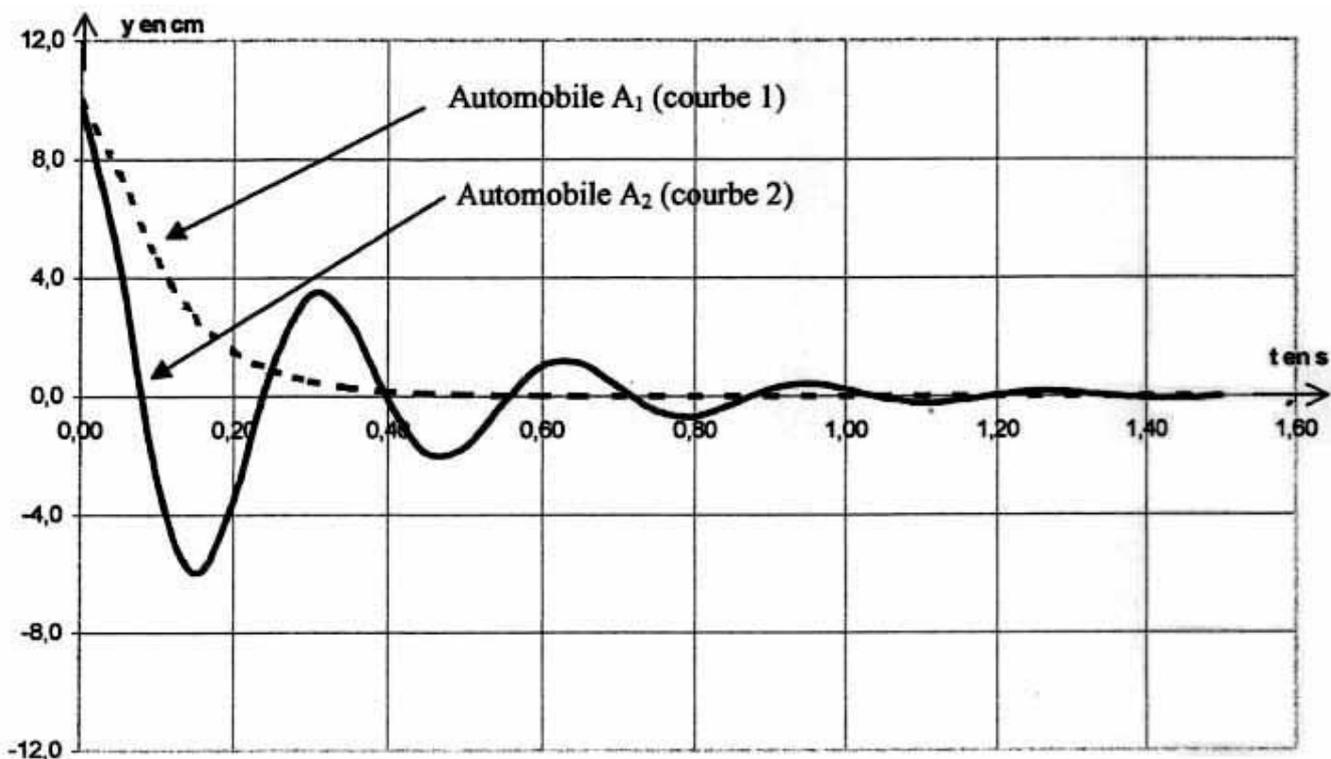
Pour étudier ce système, l'automobile est modélisée par un solide de masse m , de centre d'inertie G reposant sur un ressort vertical de constante de raideur k . Le repérage des positions y du centre d'inertie de l'automobile se fait selon un axe vertical Oy orienté vers le haut ; l'origine O est choisie à la position d'équilibre G_0 du centre d'inertie du solide. Les amortisseurs engendrent globalement une force de frottement opposée au vecteur vitesse du solide et proportionnelle à sa valeur ; le coefficient de proportionnalité η s'appelle coefficient d'amortissement.



1.1. Quelle est l'expression correcte de la période propre T_0 de l'oscillateur ? La justifier par une analyse dimensionnelle :

a) $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{k}{m}}$ b) $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$ c) $T_0 = 2\pi \sqrt{k m}$

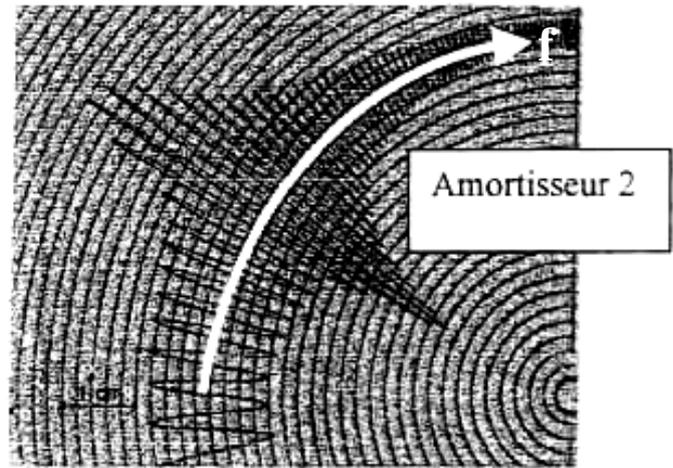
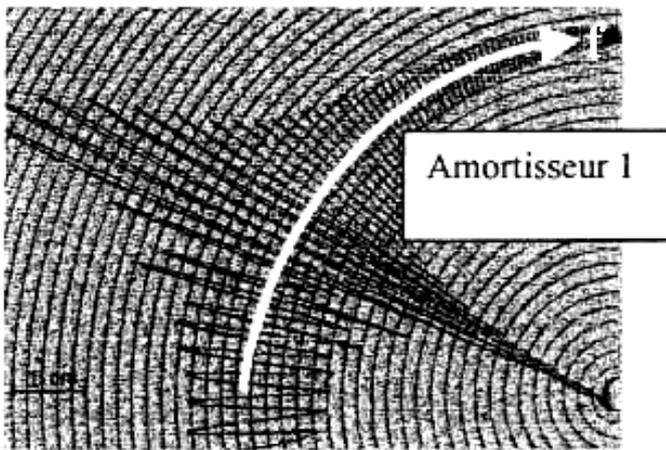
1.2. On considère deux automobiles A_1 et A_2 , assimilables chacune à un solide de même masse m reposant sur un ressort vertical de constante de raideur $k = 6,0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. La figure ci-après présente les courbes $y(t)$ des positions du centre d'inertie G du solide modélisant chaque automobile lors du passage sur une bosse.



- 1.2.1. Les oscillations sont-elles libres ou forcées ?
- 1.2.2. Donner les noms des régimes associés aux courbes 1 et 2.
- 1.2.3. L'une des courbes présente une pseudo-période. Déterminer graphiquement sa valeur.
- 1.2.4. En admettant que la valeur de la pseudo-période est très voisine de celle de la période propre, calculer la masse m commune de chaque automobile.
- 1.2.5. Les allures différentes des courbes sont dues au coefficient d'amortissement η .
Quelle courbe correspond à la plus grande valeur de η ? Justifier la réponse.
Quelle automobile possède la meilleure suspension ?

1.3. De nombreux garages possèdent un dispositif permettant de tester la suspension d'une automobile : il impose à la roue testée une excitation verticale périodique dont on peut faire varier la fréquence f . Le dispositif permet d'enregistrer l'amplitude des oscillations de la caisse en fonction de la fréquence.

Les courbes ci-dessous ont été obtenues lors de deux tests réalisés sur deux amortisseurs.



- 1.3.1. À quel type d'oscillations sont soumis les amortisseurs lors de ces tests ? Justifier la réponse en citant un verbe dans la description du dispositif servant au test.
- 1.3.2. L'amplitude des oscillations passe par un maximum pour une fréquence voisine d'une fréquence caractéristique de l'amortisseur. Laquelle ? Comment s'appelle alors ce phénomène ?
- 1.3.3. Quel est l'amortisseur qui assure le plus de confort aux passagers ?

2. L'alimentation électrique: l'accumulateur au plomb.

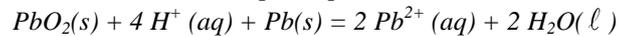
La batterie de démarrage d'une automobile est constituée par l'association, en série, de plusieurs éléments d'accumulateurs au plomb.

Un élément d'accumulateur comprend deux électrodes : l'une est en plomb métal $Pb(s)$, l'autre est recouverte de dioxyde de plomb $PbO_2(s)$. Elles sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les deux couples oxydant / réducteur impliqués dans le fonctionnement de cet accumulateur sont : $PbO_2(s) / Pb^{2+}(aq)$ et $Pb^{2+}(aq) / Pb(s)$

2.1. Lors de la décharge, l'accumulateur joue le rôle de générateur. L'oxydant $PbO_2(s)$ et le réducteur $Pb(s)$ réagissent spontanément l'un sur l'autre.

2.1.1. En écrivant les équations aux électrodes, montrer que l'équation de la réaction s'écrit alors :



2.1.2. Identifier l'électrode négative de ce générateur en justifiant la réponse.

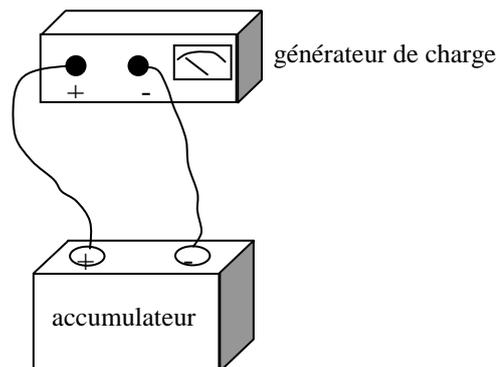
2.1.3. Le fonctionnement du démarreur nécessite un courant d'intensité 200 A.

Le conducteur actionne le démarreur pendant 1,0 s ; quelle est la masse de plomb $Pb(s)$ consommée ?

Données: masse molaire atomique du plomb: $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

1 faraday ($1 F$) = 96500 C.mol^{-1} ; constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; charge électrique élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

2.2. Lors de la charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur. Un générateur de charge, de force électromotrice supérieure à celle de l'accumulateur est branché en opposition avec celui-ci: la borne positive du générateur est reliée à l'électrode positive de l'accumulateur, la borne négative à l'électrode négative. Le sens du courant est imposé par le générateur de charge.

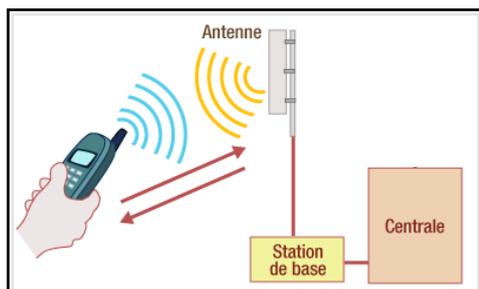


2.2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique se produisant lors de la charge.

2.2.2. La transformation est-elle spontanée ou forcée ?

EXERCICE 2 spé : TÉLÉPHONE PORTABLE ET ONDES RADIO (12 pts)

1. Les ondes électromagnétiques pour communiquer.



Le téléphone portable fonctionne comme une radio. Lors d'une communication, la voix est convertie en un signal électrique par un microphone. grâce à un système de conversion numérique et de modulation, ce signal électrique est couplé à une onde porteuse qui, après amplification, est émise vers l'antenne la plus proche. Celle-ci transmet le signal à une station de base qui l'envoie alors à une centrale, par ligne téléphonique conventionnelle ou par faisceaux hertziens. De là sont acheminées les conversations vers le téléphone du destinataire, selon le même processus, mais en sens inverse (non représenté sur le schéma). Après démodulation et conversion analogique, le signal électrique est transformé en signal sonore par le haut parleur de l'appareil récepteur.

Les ondes électromagnétiques sont déjà très largement utilisées pour la télévision, la radio, la C.B. et les radars, si bien que les gammes de fréquences restantes pour les portables sont de plus en plus restreintes. L'une d'entre elles s'étend de 890 à 915 MHz. Or, un appel nécessite une bande passante de 200 kHz. Autrement dit, dans cette bande de fréquence de largeurs 25 MHz, on ne devrait pouvoir passer que 125 appels simultanément.

La solution a été le fractionnement du réseau en cellules (d'où le terme parfois utilisé de téléphone "cellulaire"). Le territoire français a donc été divisé en 40 000 parcelles, chacune comportant des antennes assurant la liaison avec les téléphones mobiles situés dans leur zone d'influence. Chaque parcelle possède ses propres fréquences, différentes de celles des parcelles voisines. Pas de risque d'interférence, donc...

D'après : <http://www.linternaute.com/portable/>

- 1.1. Quel est l'ordre de grandeur de la fréquence des ondes porteuses utilisées pour le téléphone portable ?
- 1.2. En déduire l'ordre de grandeur de sa longueur d'onde dans le vide.

2. L'émission d'une onde électromagnétique par un portable.

On peut représenter symboliquement la chaîne d'émission par le schéma de la figure 1 :

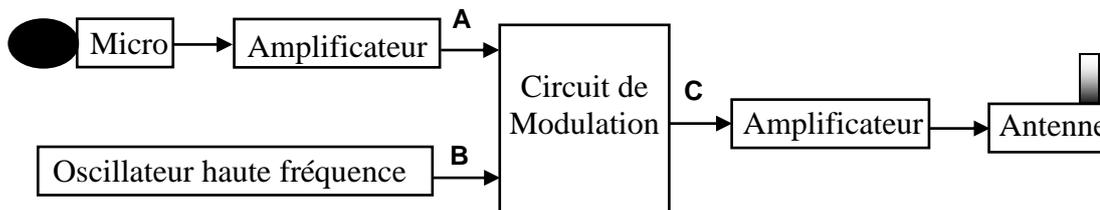


Fig 1

2.1. En quel point, A, B, ou C de la figure 1 trouve-t-on :

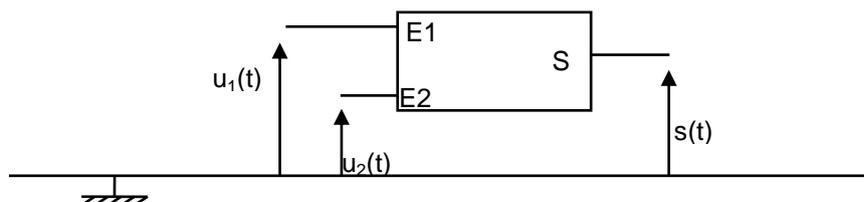
- 2.1.1. L'onde porteuse ?
- 2.1.2. Le signal modulant ?

2.2. L'onde porteuse est sinusoïdale et a pour expression $v(t) = V_m \cos(2\pi f_p t)$. Le signal modulant est en général complexe, mais comme tout signal périodique, il peut se mettre sous la forme d'une somme de fonctions sinusoïdales.

Pour simplifier, nous prendrons pour le signal modulant, l'expression : $u(t) = U_m \cos(2\pi f_m t)$. On envisage une modulation d'amplitude, c'est à dire que le signal modulant va modifier l'amplitude de la porteuse.

2.2.1. Pour obtenir une modulation de bonne qualité, faut-il choisir f_p très supérieure ou très inférieure à f_m ?

2.2.2. Le circuit de modulation est constitué d'un composant nommé « multiplieur ». On branche respectivement, sur l'entrée E_1 de ce circuit, le signal modulant $u(t)$ additionné d'une tension de décalage U_0 , sur l'entrée E_2 , le signal de la porteuse $v(t)$, et on recueille en sortie le signal modulé, nommé $s(t)$.



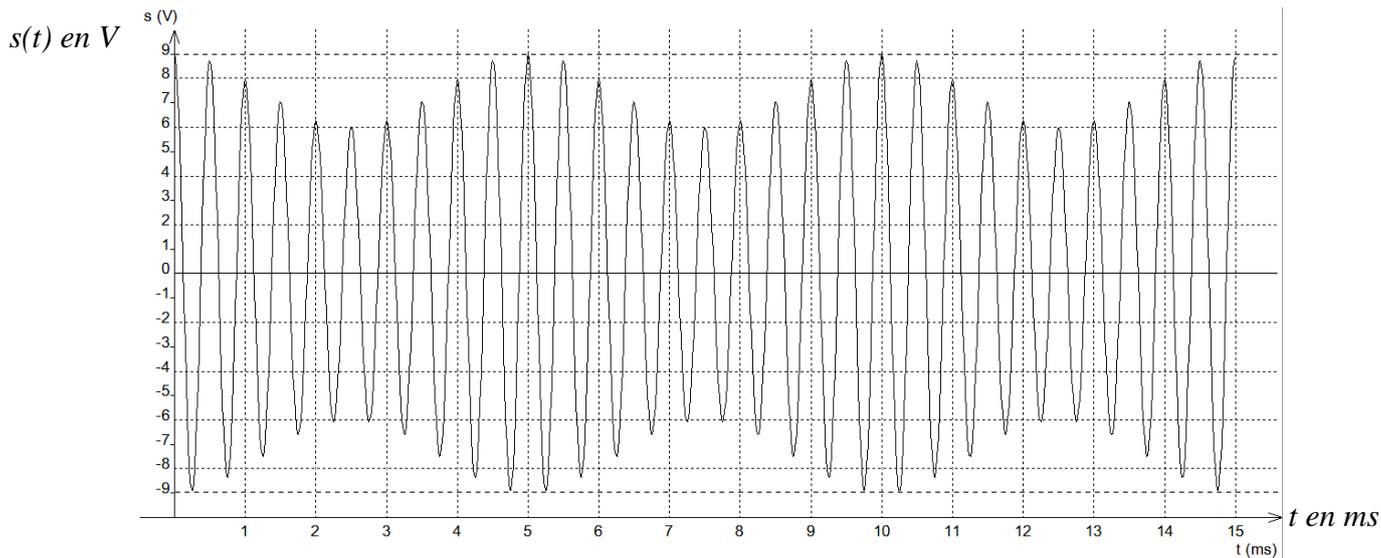
$$\text{Avec } u_1(t) = u(t) + U_0 \text{ et } u_2(t) = v(t)$$

Sachant que $s(t)$ a pour expression générale $s(t) = k.u_1(t).u_2(t)$, où k est une constante dépendant uniquement du circuit électronique, écrire $s(t)$ sous la forme $s(t) = S_m \cos(2\pi f_p t)$ et identifier S_m , l'amplitude du signal modulé.

2.2.3. En posant $A = k.V_m.U_0$ et $m = U_m/U_0$, montrer que S_m peut se mettre sous la forme $S_m = A(m.\cos 2\pi f_m t + 1)$.

2.2.4. Quelle condition doit remplir m , le taux de modulation, pour que celle-ci soit de bonne qualité ?

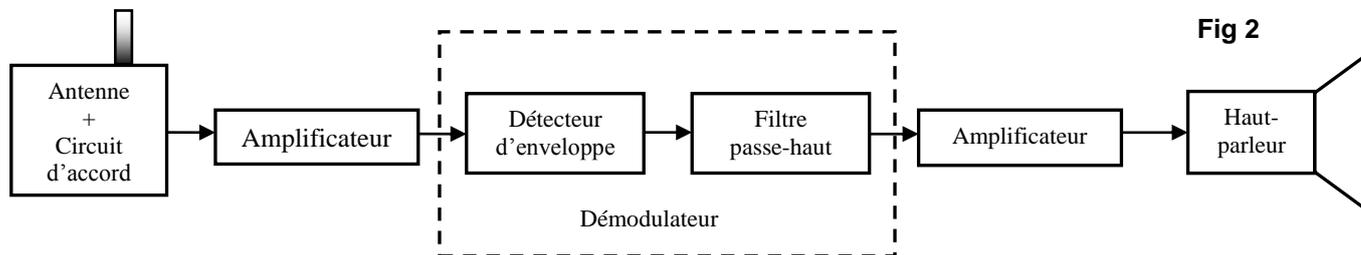
2.3. Afin d'étudier le phénomène de modulation d'amplitude, on utilise un logiciel de simulation qui permet d'obtenir l'allure de la tension modulée $s(t)$ en fonction du temps. Les valeurs numériques ont été choisies pour une lecture facile mais ne représentent pas l'onde réelle émise par un portable.



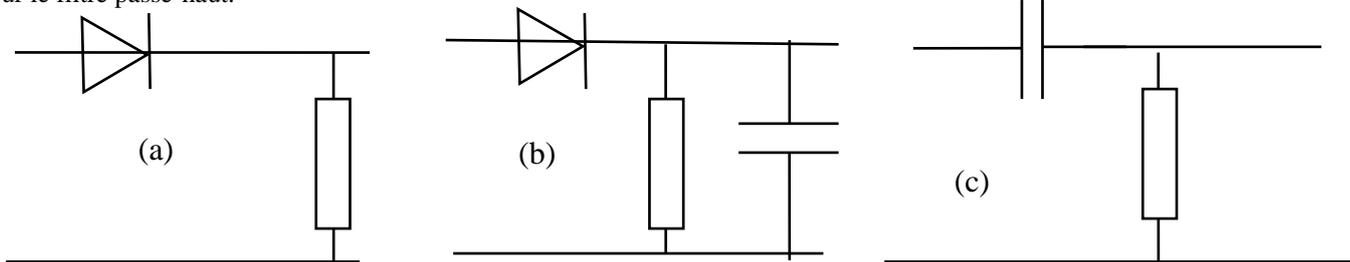
- 2.3.1. Déterminer la fréquence f_p de la porteuse, utilisée pour la simulation.
 2.3.2. Déterminer la fréquence f_m du signal modulant, utilisé pour la simulation.
 2.3.3. Déterminer $S_{m \max}$ et $S_{m \min}$, les valeurs maximale et minimale de l'amplitude du signal modulé et en déduire le taux de modulation défini par : $m = \frac{S_{m \max} - S_{m \min}}{S_{m \max} + S_{m \min}}$.

3. La réception d'une onde électromagnétique et sa démodulation.

On peut représenter symboliquement la chaîne de réception par le schéma de la figure 2 :



3. Parmi les circuits ci-dessous, indiquer celui qu'il convient d'utiliser :
 3.1. pour le détecteur d'enveloppe.
 3.2. pour le filtre passe-haut.



4. L'alimentation électrique par un accumulateur au plomb.

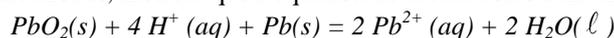
La batterie est constituée par l'association, en série, de plusieurs éléments d'accumulateurs au plomb.

Un élément d'accumulateur comprend deux électrodes : l'une est en plomb métal $Pb(s)$, l'autre est recouverte de dioxyde de plomb $PbO_2(s)$. Elles sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Les deux couples oxydant / réducteur impliqués dans le fonctionnement de cet accumulateur sont : $PbO_2(s) / Pb^{2+}(aq)$ et $Pb^{2+}(aq) / Pb(s)$

4.1. Lors de la décharge, l'accumulateur joue le rôle de générateur. L'oxydant $PbO_2(s)$ et le réducteur $Pb(s)$ réagissent spontanément l'un sur l'autre.

4.1.1 En écrivant les équations aux électrodes, montrer que l'équation de la réaction s'écrit alors :



4.1.2 Identifier l'électrode négative de ce générateur en justifiant la réponse.

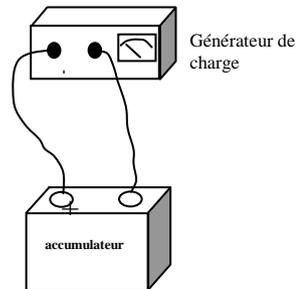
4.1.3 Le fonctionnement nécessite un courant d'intensité 200 mA.

Si l'accumulateur fonctionne pendant 1,0 s ; quelle est la masse de plomb Pb(s) consommée ?

Données: masse molaire atomique du plomb: $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

1 faraday ($1 F$) = 96500 C.mol^{-1} ; constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; charge électrique élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

4.2. Lors de la charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur. Un générateur de charge, de force électromotrice supérieure à celle de l'accumulateur est branché en opposition avec celui-ci: la borne positive du générateur est reliée à l'électrode positive de l'accumulateur, la borne négative à l'électrode négative. Le sens du courant est imposé par le générateur de charge.



4.2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique se produisant lors de la charge.

4.2.2. La transformation est-elle spontanée ou forcée ?

EXERCICE 3 : Le diiode. (12 points)

En 1811, le salpêtrier Courtais observe des fumées violettes lors de la calcination du goémon en Bretagne. C'est Gay-Lussac, en 1813, qui donnera son nom à ce nouvel élément : iode, du grec *iodos* signifiant violet.

L'élément iode est présent en très faible quantité dans l'eau de mer (environ 50 µg par litre). Pendant longtemps, il fut extrait des algues qui concentrent cet élément dans leurs tissus.

Aujourd'hui cet élément présente un regain d'intérêt. Des recherches sur la production de dihydrogène s'inscrivant dans une stratégie d'économie des énergies fossiles et de limitation de la production de gaz à effet de serre utilisent un procédé dans lequel intervient l'iodure d'hydrogène (HI).

Données :

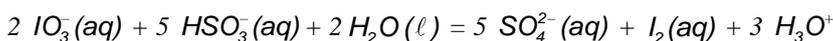
Le diiode (I_2) se présente sous la forme d'un solide gris-violet à l'éclat métallique. L'ion iodure (I^-) est incolore en solution. Le diiode est très peu soluble dans l'eau. En présence d'ions iodure, il est sous forme d'ions triiodure (I_3^-) solubles dans l'eau et de couleur brune. La solution ainsi obtenue est brune. Par souci de simplification, on notera, dans tous les cas, le diiode en solution $I_2(aq)$.

Couples oxydant/réducteur : $IO_3^-(aq) / I_2(aq)$, $I_2(aq) / I^-(aq)$, $SO_4^{2-}(aq) / HSO_3^-(aq)$,
 $HSO_4^-(aq) / SO_2(aq)$, $O_2(g) / H_2O(l)$, $H^+(aq) / H_2(g)$

Couples acide/base : $HI(aq) / I^-(aq)$, $HSO_3^-(aq) / SO_3^{2-}(aq)$, $H_2SO_4(aq) / HSO_4^-(aq)$
 $HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$, $H_2O(l) / HO^-(aq)$.

1. Une réaction pour obtenir du diiode

Actuellement, le procédé le plus courant de fabrication du diiode se fait à partir du nitrate du Chili. Ce nitrate naturel est utilisé pour obtenir des engrais. Lors de la préparation des engrais, des eaux de rinçage sont recueillies. Ces eaux contiennent des ions iodate IO_3^- qu'on fait réagir avec les ions hydrogénosulfite HSO_3^- . La transformation peut être modélisée par l'équation suivante :



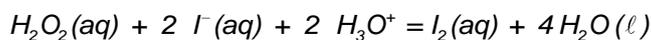
1.1. La réaction de synthèse du diiode est-elle une réaction acide-base ou d'oxydoréduction ? Justifier.

1.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette transformation en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

1.3. Avant de récupérer le diiode, on peut être amené à ajouter de l'eau dans la cuve où est faite la réaction. Le pH de l'eau utilisée a-t-il une incidence sur l'évolution de l'équilibre ? Justifier.

2. Étude cinétique d'une autre réaction fournissant du diiode.

On désire étudier l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par suivi spectrophotométrique. L'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée est :



On dispose des solutions suivantes :

S_A : solution d'acide sulfurique dont la concentration en ions oxonium est $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

S_B : solution d'iodure de potassium dont la concentration en ions iodure est $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

S_C : solution de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est $c_C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Lors de l'expérience décrite ci-dessous, la seule réaction chimique faisant intervenir les ions iodure est celle écrite ci-dessus.

Expérience

À l'aide d'une solution témoin, on règle le spectrophotomètre à une longueur d'onde adaptée pour l'étude de l'absorption par le diiode. Seul le diiode absorbe à cette longueur d'onde. On rappelle que d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante. On mélange $V_A = 30,0 \text{ mL}$ de la solution S_A avec $V_B = 60,0 \text{ mL}$ de la solution S_B . À l'instant de date $t = 0 \text{ s}$, on déclenche le chronomètre et on ajoute $V_C = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_C . Rapidement on homogénéise et on verse quelques millilitres du mélange dans une cuve qu'on place dans le spectrophotomètre. On obtient la courbe

donnée **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**. On rappelle la définition de la vitesse volumique d'une réaction : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ où V est le volume total du mélange réactionnel.

- 2.1.1. Compléter le tableau d'évolution du système **DE L'ANNEXE**. La transformation étant considérée comme totale, calculer l'avancement final x_f correspondant.
- 2.1.2. L'état final est-il atteint à $t = 1200$ s ? Justifier à partir de la **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**.
- 2.1.3. Montrer que, durant la transformation, le quotient de l'avancement x par l'absorbance A est constant.
- 2.1.4. Calculer ce quotient noté r .
- 2.1.5. Établir l'expression de la vitesse de réaction v en fonction du rapport r , du volume V et de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps $\frac{dA}{dt}$.
- 2.1.6. Comparer, sans les calculer, les vitesses volumiques de la réaction aux instants $t_1 = 200$ s et $t_2 = 800$ s. Faire apparaître la méthode utilisée sur la **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**.
- 2.1.7. Après avoir donné sa définition, déterminer en justifiant par un tracé, la valeur du temps de demi-réaction.

3. *Électrolyse d'une solution d'acide iodhydrique.*

Gay-Lussac étudia les propriétés de l'élément iode et constata de nombreuses analogies avec l'élément chlore. En particulier il synthétisa un gaz, l'iode d'hydrogène (HI) dont les propriétés sont très proches de celles du chlorure d'hydrogène.

Dans un laboratoire, on a fabriqué un litre d'une solution S_1 en dissolvant une quantité de matière $n_1 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol d'iodure d'hydrogène dans l'eau. L'iodure d'hydrogène réagit totalement avec l'eau et on obtient une solution qui contient des ions iodure et des ions oxonium. Les concentrations molaires volumiques des ions iodure et oxonium dans la solution ainsi fabriquée sont

$$[H_3O^+]_1 = [I^-(aq)]_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On utilise la solution S_1 pour faire une électrolyse. Dans un becher on verse 100,0 mL de solution S_1 , puis on plonge deux électrodes inattaquables reliées à un générateur de tension constante.

Données :

Couples oxydant / réducteur : $I_2(aq) / I^-(aq)$; $O_2(g) / H_2O(l)$; $H^+(aq) / H_2(g)$

Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_M = 25 \text{ L.mol}^{-1}$

Quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- 3.1. Compléter le schéma donné en **FIGURE 2 DE L'ANNEXE**, en indiquant le sens de déplacement des différents porteurs de charges.
- 3.2. Écrire les équations électrochimiques modélisant les transformations susceptibles de se produire à chaque électrode.
- 3.3. Identifier l'anode et la cathode sur la **FIGURE 2 DE L'ANNEXE**. Sachant qu'il n'y a pas de dégagement gazeux à l'anode, donner la nature des produits obtenus à chaque électrode.
- 3.4. On fait circuler un courant d'intensité constante $I_G = 0,25$ A pendant une durée $\Delta t = 30$ minutes dans l'électrolyseur.
- 3.4.1. Calculer la quantité d'électricité qui a traversé le circuit pendant cette électrolyse. En déduire la quantité de matière d'électrons correspondante.
- 3.4.2. Calculer le volume de gaz recueilli à la cathode.

ANNEXE DE L'EXERCICE 3

Question 2.

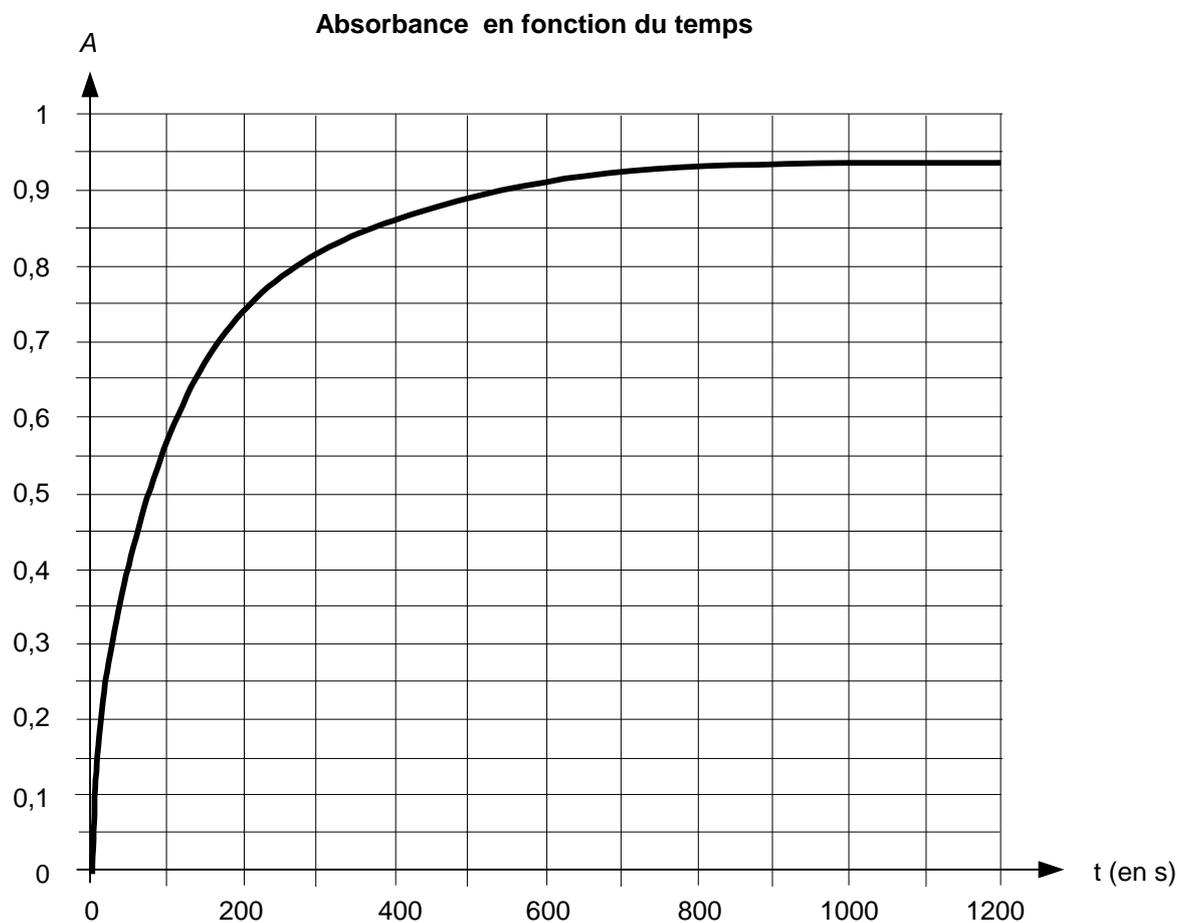


Figure 1

Question 2. Tableau d'évolution du système

Equation		$H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H_3O^+ = I_2(aq) + 4H_2O(l)$				
Etat du système	avancement en mol	Quantités de matières en mol				
initial	$x = 0$					
intermédiaire	x					
final	x_f					

Question 3.1. Schéma de l'électrolyse

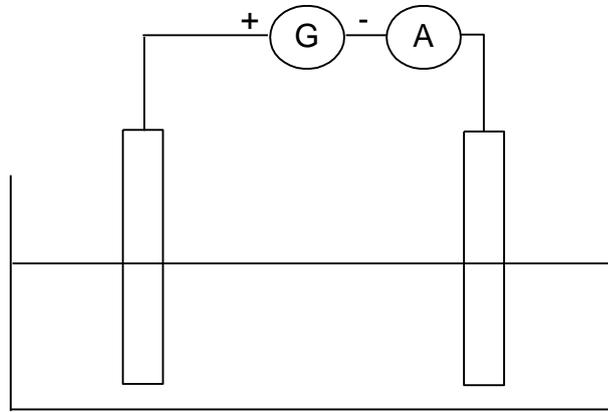


Figure 2