TS 10	**DEVOIR SURVEILLE N°1**	**28 septembre 2009**

CALCULATRICE AUTORISEE *Durée: 2h* *Toutes les réponses doivent être justifiées.*

Exercice n°1: Cinétique d'une réaction (10 points)

• *On souhaite déterminer la concentration* $\boldsymbol{C_{com}}$ *en eau oxygénée contenue dans une solution commerciale. Pour cela, on se propose d'étudier la réaction entre les ions iodure* $\boldsymbol{I^-_{(aq)}}$ *et l'eau oxygénée* $\boldsymbol{H_2O_{2(aq)}}$ *en milieu acide, dont l'équation est :*

$$H_2O_{2(aq)} \;+\; 2\,I^-_{(aq)} \;+\; 2\,H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} \;+\; 2\,H_2O_{(l)}.$$

Cette réaction est ***lente*** *et* ***totale****.*

• *L'eau oxygénée* $\boldsymbol{H_2O_{2(aq)}}$ *est un* ***oxydant****. Parmi les espèces mises en jeu, seul le diiode est coloré (en jaune) en solution aqueuse. L'étude de la cinétique se fait par spectrophotométrie.*

I. Étude de la réaction d'oxydoréduction et préparation de la solution

1) Définir un **oxydant** et une **réaction d'oxydoréduction**.

2) Quels sont les deux couples **oxydant / réducteur** mis en jeu dans la réaction étudiée ? Retrouver l'équation de la réaction.

3) Justifier le choix du suivi par spectrophotométrie pour l'étude de la réaction. Comment évolue la coloration de la solution au cours du temps ?

4) *Avant de faire réagir la solution commerciale d'eau oxygénée, on souhaite la diluer d'un facteur* ***10****.*
Donner la verrerie et les principales étapes du protocole opératoire afin de préparer $\boldsymbol{V_2 = 50{,}0\ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée de concentration notée $\boldsymbol{C_2}$**.**

Matériel disponible au laboratoire :

- *fiole jaugée : 10,0 mL ; 50,0 mL ; 100,0 mL ; 500,0 mL.*
- *bécher : 50,0 mL ; 100,0 mL ; 500,0 mL*
- *éprouvette graduée : 10 mL ; 50 mL ;*
- *burette graduée : 25,0 mL ; 50,0 mL ;*
- *pipette jaugée : 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL.*
- *pipette graduée : 5,0 mL ; 10,0 mL.*
- *pipeteurs.*

II. Étude d'une transformation par spectrophotométrie

• *On utilise le spectrophotomètre pour réaliser la mesure de l'absorbance d'une solution aqueuse de diiode de concentration* $\boldsymbol{C_0 = 1{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$*. On mesure alors une absorbance* $\boldsymbol{A_0 = 0{,}60}$*.*

1) Sachant que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en diiode, déterminer le coefficient de proportionnalité noté **k**.

• *A une date t = 0, on mélange dans un bécher une solution d'iodure de potassium de volume* $\boldsymbol{V_1 = 25\ mL}$ *de concentration* $\boldsymbol{C_1 = 5{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$ *et acidifiée (les ions* $\boldsymbol{H^+_{(aq)}}$ *seront considérés en large excès) à une solution d'eau oxygénée de volume* $\boldsymbol{V_2 = 50\ mL}$ *et de concentration inconnue* $\boldsymbol{C_2}$*. On verse alors rapidement un faible volume (négligeable devant* $\boldsymbol{V_1}$ *et* $\boldsymbol{V_2}$*) de ce mélange réactionnel dans une cuve qu'on introduit dans le spectrophotomètre.*

2) Compléter en fonction de $\boldsymbol{C_1, V_1, C_2, V_2, x, x_{max}}$ …. le tableau d'avancement ci-dessous :

Équation chimique		$H_2O_{2(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$2\,H_2O_{(l)}$ +	$I_{2(aq)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)				
État initial	0					
État en cours	x					
État final	x_{max}					

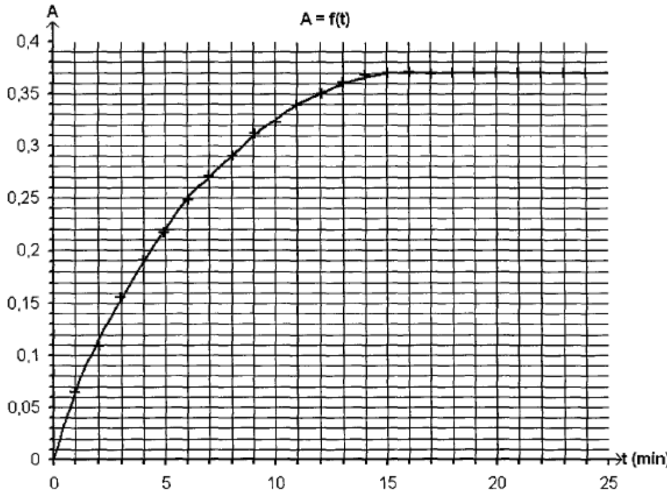
3) Déduire du tableau d'avancement, la relation littérale entre l'avancement ***x,*** la concentration en diiode dans le mélange réactionnel et les volumes $\boldsymbol{V_1}$ et $\boldsymbol{V_2}$.

4) En déduire la relation littérale entre l'absorbance ***A*** et l'avancement ***x*** de la réaction étudiée.

5) En supposant que l'iodure de potassium est le réactif en défaut, quelle valeur numérique l'avancement $\boldsymbol{x_{max}}$ devrait-il prendre lorsque le système chimique atteindra son état final ? En déduire la valeur finale $\boldsymbol{A_{max}}$ de l'absorbance.

III. Exploitation de la courbe représentant l'absorbance au cours du temps

• *Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur qui trace la courbe représentant l'absorbance au cours du temps, le résultat est le suivant :*



1) Ecrire l'expression de la vitesse volumique de réaction ***v*** en fonction de $\boldsymbol{V_1}$, $\boldsymbol{V_2}$ et ***x***.

Montrer qu'elle peut se mettre sous la forme : $v = \dfrac{1}{k}.\dfrac{dA}{dt}$.

2) A partir de la courbe, dire comment évolue la vitesse ***v*** au cours du temps. Interpréter cette évolution.

3) Déterminer après l'avoir défini le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

• *La valeur finale de l'absorbance est inférieure à la valeur trouvée à la question II.5).*

4) A partir du graphe **A =f(t)** , montrer que l'avancement maximal est $\boldsymbol{x_{max} = 4{,}6.10^{-4}\ mol.}$
L'hypothèse faite en II.5) est-elle correcte ?

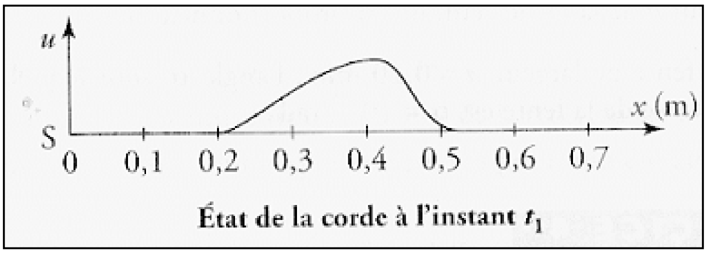
5) Déterminer la valeur de $\boldsymbol{C_2}$, en déduire celle de $\boldsymbol{C_{Com}}$.

6) La réaction étudiée a-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de titrage ? Conclure.

Exercice n°2: Ondes mécaniques progressives (10 points)

I. Ondes le long d'une corde tendue

• *Une corde est soumise à une perturbation. Le graphique suivant modélise l'aspect à la date* $\boldsymbol{t_1}$*. On note* ***u*** *le déplacement vertical de la corde. L'origine des dates correspond avec le départ de la perturbation du point source S.*



État de la corde à l'instant t_1

*• Le début du signal (en **x_1 = 0,50 m** en **t_1**) , se propageant le long de la corde, arrive en un point d'abscisse **x_2 = 1,2 m** à la date **$t_2 = t_1 + \tau$** avec **τ = 70 ms**.*

1) Quel est le type d'onde mécanique qui se propage ? Justifier.

2) Calculer la célérité v de la perturbation en $m.s^{-1}$.

3) Calculer la valeur de la date **t_1** en s.

4) Calculer la durée **θ** de la perturbation, durée pendant laquelle un point de la corde est en mouvement.

II – Le téléphone « pot de yaourt »

• A l'ère du téléphone portable, il est encore possible de communiquer avec un système bien plus archaïque…

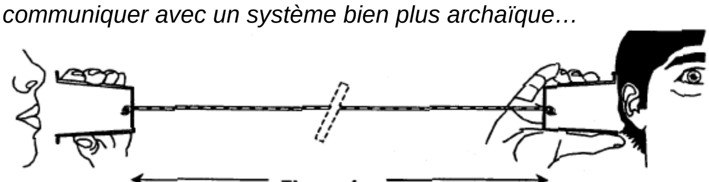


Figure 1

L'onde sonore produite par le premier interlocuteur fait vibrer le fond du pot de yaourt, le mouvement de va et vient de celui-ci, imperceptible à l'œil, crée une perturbation qui se propage le long du fil. Cette perturbation fait vibrer le fond du second pot de yaourt et l'énergie véhiculée par le fil peut être ainsi restituée sous la forme d'une onde sonore perceptible par un second protagoniste.

Donnée: *célérité du son dans l'air à 25°C* **v_{air} = 340 $m.s^{-1}$**

1) Définir une onde mécanique.

• Ce fil légèrement élastique peut être modélisé par un ressort à spires non jointives.
Les schémas suivants illustrent les conséquences de deux modes de déformation d'un ressort: l'écartement d'une extrémité du ressort selon une direction perpendiculaire à l'axe de celui-ci produit une onde de cisaillement (figure 2)*, alors qu'une déformation selon l'axe du ressort produit une onde de compression* (figure 3)*.*

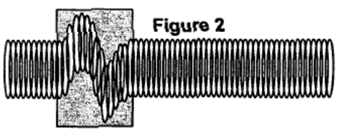


Figure 2

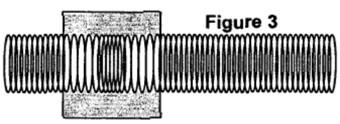


Figure 3

2) A quel type d'onde peut-on attribuer, à chacune des situations représentées sur les figures 2 et 3. Justifier votre réponse.

• Seul le second mode de déformation (figure 3) *correspond au phénomène observé sur le fil du dispositif étudié par la suite.*
A 25°C, on réalise le montage suivant (figure 4)*, afin de mesurer la célérité des ondes sur le fil du dispositif. Deux capteurs, reliés en deux points A et B distants de **D = 20 m** sur le fil, du pot de yaourt émetteur E. Les capteurs enregistrent l'amplitude de cette perturbation au cours du temps.*

3) A partir de l'enregistrement (figure 5), déterminer avec quel retard **τ**, par rapport au point A, le point B est atteint par le signal.

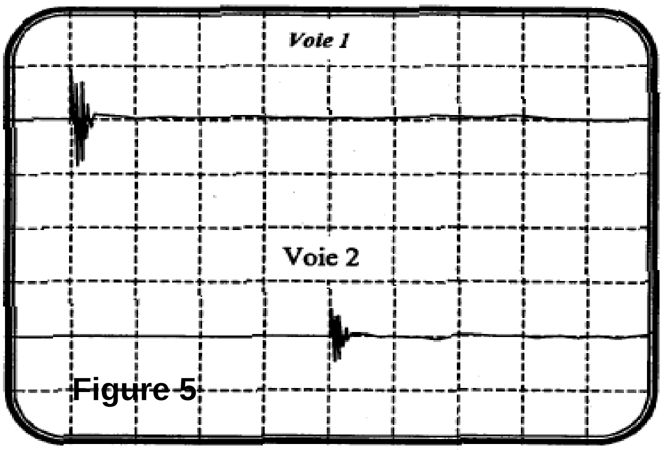


Figure 5

Sensibilité verticale 1 mV / div
Sensibilité horizontale 5 ms / div

4) Ecrire l'expression de la célérité **v** de l'onde sur ce fil en fonction de **D** et **τ**. Calculer sa valeur en $m.s^{-1}$.

5) Comparer cette valeur à celle de la célérité du son dans l'air à 25°C. Quelle propriété justifie ce résultat?

*• Le fil ER de longueur **L = 50 m** est assimilé à un ressort de constante de raideur **k = 20 $kg.s^{-2}$** et de masse linéique **μ = $1{,}0.10^{-3}$ $kg.m^{-1}$**. Dans le cas d'un fil, le produit **k.L** est une constante caractéristique du milieu de propagation.*

Un modèle simple de la célérité v d'une onde de ce type dans ce fil correspond à l'une des expressions suivantes:

(1) $v = \sqrt{\dfrac{\mu}{k.L}}$ (2) $v = \sqrt{\dfrac{k.L}{\mu}}$ (3) $v = \dfrac{k.L}{\mu}$

6) Faire l'analyse dimensionnelle de chacune des propositions. Retrouver la bonne expression parmi celle proposées.

7) Calculer la célérité **v** de l'onde sur le fil ER.

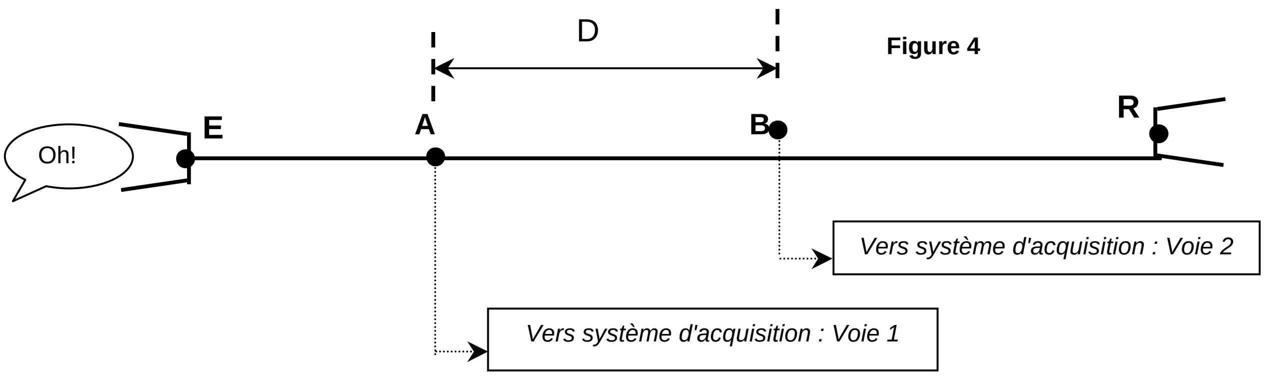


Figure 4

Correction DS n°1 TS11 28 septembre 2009

Exercice n°1: Cinétique d'une réaction (10 points)

I.1. Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur appartenant à deux couples oxydant / réducteur différents.

I.2. $\mathbf{H_2O_{2(aq)}}$ étant un **oxydant**, il appartient au couple $H_2O_{2(aq)}$ / $H_2O_{(l)}$. Ainsi $H_2O_{2(aq)}$ réagit avec le **réducteur** $\mathbf{I^-_{(aq)}}$ appartenant au couple $I_{2(aq)}$ / $I^-_{(aq)}$.

$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ $\qquad 2\,I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$ (oxydation)

$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$ $\qquad H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2e^- = 2\,H_2O_{(l)}$ (réduction)

$H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$

I.3. Le choix de la méthode par spectrophotométrie est justifié par le fait que **le diiode est la seule espèce colorée dans le mélange réactionnel**. La mesure de l'absorbance du diiode au cours du temps permet de suivre l'évolution temporelle de la réaction.
Au cours du temps la solution se colore de plus en plus : elle passe de l'incolore au jaune puis à l'orange. Cette coloration est due au diiode formé.

I.4. On effectue une **dilution** d'un facteur 10.
Solution mère , solution commerciale : C_{Com} , V ? à prélever

Solution fille , solution diluée : $C_2 = \dfrac{C_{Com}}{10}$, V_2= 50,0 mL.

Au cours d'une dilution la quantité de matière ne varie pas, on a donc : $n = n_2$ soit $C_{Com} \times V = C_2 \times V_2$

$$C_{Com} \times V = \frac{C_{Com}}{10} \times V_2 \quad \text{ainsi} \quad \boxed{V = \frac{V_2}{10} = \mathbf{5{,}0\ mL}}.$$

- Protocole opératoire : on prélève 5,0 mL de la solution commerciale à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'un pipeteur puis on les verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL.
On ajoute de l'eau distillée aux trois-quarts, on agite et enfin on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.1. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en diiode (énoncé) donc : $A = k.[I_{2(aq)}]$ soit $A_0 = k.C_0 \Leftrightarrow k = \dfrac{A_0}{C_0}$

$$\mathbf{k} = \frac{0{,}60}{1{,}0.10^{-2}} = \mathbf{60\ L.mol^{-1}}$$

II.2. L'énoncé parle d'ions H^+ en large excès

Équation chimique		$H_2O_{2(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$2\,H_2O_{(l)}$ +	$I_{2(aq)}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière(mol)				
État initial	0	$C_2.V_2$	$C_1.V_1$	Excès	Excès	0
État en cours	x	$C_2.V_2 - x$	$C_1.V_1 - 2x$	Excès	Excès	x
État final	x_{max}	$C_2.V_2 - x_{max}$	$C_1.V_1 - 2x_{max}$	Excès	Excès	x_{max}

II.3. D'après le tableau d'avancement : $n_{I_2} = x$, soit

$\boxed{[I_{2(aq)}] \times (V_1 + V_2) = x}$ ou $\boxed{[I_{2(aq)}] = \dfrac{x}{V_1 + V_2}}$

II.4. D'après la question **I.1.** $A = k.[I_{2(aq)}]$ donc $\boxed{A = k.\dfrac{x}{V_1 + V_2}}$

II.5. Si l'iodure de potassium est le réactif en défaut, alors :
$C_1.V_1 - 2x_{max} = 0$ soit $\mathbf{x_{max}} = ½.(C_1.V_1)$
$\mathbf{x_{max}} = 0{,}5 \times 5{,}0.10^{-2} \times 25.10^{-3} = 6{,}25.10^{-4}$ mol = $\mathbf{6{,}3.10^{-4}}$ **mol**

Ainsi : $A_{max} = k.\dfrac{x_{max}}{V_1 + V_2}$, $\mathbf{A_{max}} = 60 \times \dfrac{6{,}25 \times 10^{-4}}{(25+50)\times 10^{-3}}$ = **0,50**

III.1. Par définition de la vitesse volumique : $\boxed{v = \dfrac{1}{V_1+V_2}.\dfrac{dx}{dt}}$

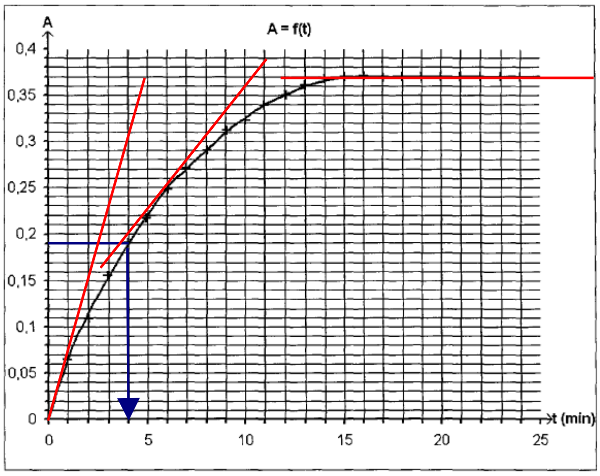
Or $x = \dfrac{A}{k}(V_1 + V_2)$ d'après la question II.4.

Soit $v = \dfrac{1}{V_1+V_2}.\dfrac{d(\frac{A}{k}(V_1+V_2))}{dt} = \dfrac{1}{k}.\dfrac{V_1+V_2}{V_1+V_2}.\dfrac{dA}{dt}$

$$\boxed{v = \frac{1}{k}.\frac{dA}{dt}}$$

III.2. La vitesse correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe A = f(t) multiplié par un coefficient ***k*** positif. Or le coefficient directeur de la tangente à la courbe diminue au cours du temps, donc **la vitesse v diminue**. (Voir sur graphe en III.2.).
Cette évolution est due à la **diminution des concentrations des réactifs**.

III.3. Le temps de demi-réaction $\mathbf{t_{1/2}}$ correspond à la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale : $\mathbf{x(t_{1/2}) = x_{max} / 2}$
Or l'avancement **x(t)** et l'absorbance **A(t)** sont **proportionnels** (question II.4) d'où $\mathbf{t_{1/2}}$ correspond à l'abscisse du point d'ordonnée $\mathbf{A_{max}}$ **/2** = 0,37 /2 = **0,19.**



$\mathbf{t_{1/2} = 4\ min}$

III.4. D'après le graphique $\mathbf{A_{max} = 0{,}37}$. $x_{max} = \dfrac{A_{max}}{k}(V_1 + V_2)$

$\mathbf{x_{max}} = \dfrac{0{,}37}{60} \times (25+50).10^{-3}$ = $\mathbf{4{,}6.10^{-4}}$ **mol.**

À la question II.5 on a trouvé $\mathbf{x_{max} = 6{,}3.10^{-4}}$ **mol >** $\mathbf{4{,}6.10^{-4}}$ **mol**.
L'hypothèse faite en II.5. n'est pas correcte, les ions iodure ne constituent pas le réactif en défaut. L'eau oxygénée est donc le réactif limitant.

III.5. Si l'eau oxygénée est le réactif limitant on a :

$C_2.V_2 - x_{max} = 0$ soit $x_{max} = C_2.V_2$ $\quad C_2 = \dfrac{x_{max}}{V_2}$

$C_2 = \dfrac{4{,}6 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = 9{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1} $\qquad C_{Com} = 10.C_2$

$\mathbf{C_{Com}} = 10 \times 9{,}2.10^{-3}$ = $\mathbf{9{,}2.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

III.6. La réaction étudiée est totale mais **lente**, elle n'a pas toutes les caractéristiques d'une réaction support de titrage (rapide et totale).

Exercice n°2: Ondes mécaniques progressives (10 points)

I.1. L'onde est **transversale** car la direction de la perturbation est perpendiculaire à la direction de l'onde.

I.2. A $\mathbf{t_1}$ le début du signal est en $\mathbf{x_1 = 0{,}50\ m}$;
à $\mathbf{t_2}$ le début du signal est en $\mathbf{x_2 = 1{,}2\ m}$;
donc la célérité est :
$$\mathbf{v = (x_2 - x_1) / (t_2 - t_1) = (x_2 - x_1) / \tau = 0{,}70 / 70.10^{-3} = 10\ m.s^{-1}}$$

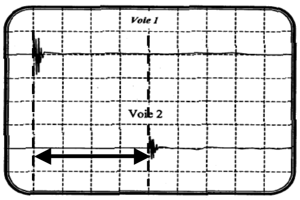
I.3. à $\mathbf{t_0}$ le début du signal est en $\mathbf{x_o = 0\ m}$;
entre $\mathbf{t_0 = 0}$ et $\mathbf{t_1}$ le signal parcours **0,50 m** à la vitesse $\mathbf{v = 10\ m.s^{-1}}$ donc on a :
$$\mathbf{t_1} = x_1 / v = 0{,}50 / 10 = \mathbf{0{,}050\ s}.$$

I.4. La longueur L de la perturbation est **L = 0,30 m** ; si **θ** est la durée de la perturbation on a alors :
$$\mathbf{\theta = L / v} = 0{,}30 / 10 = \mathbf{0{,}030\ s.}$$

II.1. Une onde mécanique est la propagation de proche en proche d'une perturbation dans un milieu matériel sans transport de matière mais avec transport d'énergie.

II.2. Figure 2 : **Onde transversale**, la direction de la perturbation (verticale) est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. (horizontale).
Figure 3: **Onde longitudinale**, la direction de la perturbation est la même que la direction de propagation de l'onde.

II.3. Retard $\tau = 4$ div $\times$ 5 ms/div
$\mathbf{\tau = 20\ ms}$



II.4. $v = \dfrac{D}{\tau}$ soit $v = \dfrac{20}{20.10^{-3}}$ $\mathbf{= 1{,}0.10^3\ m.s^{-1}}$

II.5. La célérité de l'onde le long de la corde est supérieure à celle dans l'air.
Une onde se propage plus rapidement dans un milieu solide (ici la corde) que dans un milieu gazeux (ici l'air) car le milieu solide est plus dense que le milieu gazeux. La vitesse de propagation d'une onde est une propriété du milieu.

II.6. On a : $\mu = 1{,}0.10^{-3}$ kg.m^{-1} donc $[\mu] = M.\ L^{-1}$
$k = 20$ kg.s^{-2} donc $[k] = M.\ T^{-2}$
$[k.L] = M.\ T^{-2}.L$

<u>expression (1)</u>: $v = \sqrt{\dfrac{\mu}{k.L}}$ $[v] = [\mu]^{1/2}\ .\ [kL]^{-1/2}$
$[v] = M^{1/2}.L^{-1/2}.M^{-1/2}.T.L^{-1/2} = T.L^{-1}$
v serait exprimée en s.m^{-1} L'expression (1) n'est pas retenue.

<u>expression (2):</u> $v = \sqrt{\dfrac{k.L}{\mu}}$, il s'agit de l'inverse de l'expression (1), on aurait $[v] = L.T^{-1}$. La célérité serait exprimée en m.s^{-1}. **L'expression 2 est homogène a une célérité.**

<u>expression 3:</u> $v = \dfrac{k.L}{\mu}$, il s'agit du carré de l'expression (2), on aurait $[v] = L^2.T^{-2}$.

L'expression 3 n'est pas retenue.

II.7. $v = \sqrt{\dfrac{k.L}{\mu}}$ soit $v = \sqrt{\dfrac{20 \times 50}{1{,}0.10^{-3}}}$ $\mathbf{= 1{,}0.10^3\ m.s^{-1}}$;

Ce résultat est conforme à celui obtenu par l'expérience.