

Terminale – spé Physique/Chimie – devoir surveillé n°5 – durée : ≈ 2h

Vous écrivez pour un correcteur.

Soyez convaincant dans vos explications et ne maltraitez pas l'orthographe (ni la grammaire).

CHIMIE 1 : réaction de LANDOLT (≈ 9,5 pts)

Cette réaction illustre souvent la notion d'horloge chimique. Elle a été découverte par Hans Heinrich Landolt en 1886. Deux solutions incolores A et B sont mélangées et au début il n'y a pas de réaction visible. Après un court délai, le liquide devient soudainement bleu-noir.

Composition des solutions

Solution A

125 mL d'eau distillée + 25 mL d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ ; I^-$) de concentration $c_1 = 0,050 \text{ mol/L}$ + 5,0 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_2 = 0,050 \text{ mol/L}$ + 5,0 mL d'empois d'amidon + 30,0 mL d'une solution tampon qui permet d'obtenir un pH constant de 4,7.

Solution B

10 mL d'eau oxygénée, H_2O_2 , de concentration $c_3 = 0,80 \text{ mol/L}$.

Le volume total de la solution est donc $V = 200 \text{ mL}$

H_2O_2 réagit initialement avec I^- .

Cette réaction est lente et impose la cinétique globale.

Elle produit du diiode, qui donne un complexe bleu-noir avec l'amidon.

- 1/ Comment définit-on une réaction lente ?
- 2/ Etablir l'équation bilan de la réaction redox entre H_2O_2 et I^- .
- 3/ Calculer les quantités de matière initiales en ions iodure et en eau oxygénée.
- 4/ Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction (ne pas tenir compte des ions hydronium, ils sont en excès).

Une étude de la réaction, menée à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$, a permis d'obtenir la courbe donnant l'évolution de $[I^-]$ au cours du temps. Voir figure 1.

- 5/ Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition des ions I^-
- 6/ Utiliser la courbe de la figure 1 pour déterminer la vitesse volumique de disparition de I^- à la date $t = 10 \text{ min}$ en détaillant soigneusement les étapes.
- 7/ Toujours à partir de la courbe, expliquer comment évolue cette vitesse volumique de réaction au cours du temps.

La modélisation de la courbe de la figure 1 conduit à l'expression suivante pour $[I^-]$:

$$[I^-] = 6,25 \cdot 10^{-3} \times e^{-\frac{t}{6}}$$

avec $[I^-]$ en mol/L et t en minutes.

- 8/ Montrer à partir de cette équation que la vitesse volumique de disparition de I^- est proportionnelle à la concentration de I^- .
- 9/ Comment appelle-t-on cette situation en cinétique chimique ?
- 10/ En calculant $[I^-]$ à $t = 10 \text{ min}$, déterminer l'avancement de la réaction à cette date.
- 11/ Rappeler la définition du temps de demi-réaction.
- 12/ Déterminer le temps de demi-réaction pour la réaction entre H_2O_2 et I^- .
- 13/ Sur la figure 2, tracer l'allure de la courbe que l'on obtiendrait pour une température de l'ordre de 80°C .

Données : couples redox H_2O_2/H_2O et I_2/I^-

CHIMIE 2 : étude d'une pile électrochimique (≈ 6,5 pts)

On considère la pile magnésium/argent

Les couples rédox mis en jeu sont Mg^{2+}/Mg et Ag^+/Ag

Les compartiments sont reliés par un pont salin de nitrate de potassium gélifié (K^+ ; NO_3^-)

Mg est un meilleur réducteur que Ag.

- 1/ Écrire les $\frac{1}{2}$ réactions effectives qui vont se produire aux électrodes.
- 2/ En déduire quel métal constituera le pôle + de la pile.
- 3/ Écrire l'équation bilan du fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite dans l'hypothèse où la réaction est totale.
- 4/ Écrire le quotient de réaction associé à cette transformation.

- 5/ Schématiser cette pile en plaçant le pôle + à gauche du schéma.
- 6/ Identifier la cathode et l'anode
- 7/ Ajouter le mouvement des ions dans le pont salin et celui des électrons quand la pile débite un courant à travers un résisteur (ajouter ce résisteur sur le schéma de la question 5/).

La capacité de cette pile (quantité d'électricité maximale qu'elle peut fournir) est de 320 mA.h

8/ Exprimer cette capacité en coulomb

9/ Calculer la durée de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite un courant d'intensité constante $I_0 = 24$ mA.

10/ Calculer la variation de masse de l'électrode d'argent lorsque la pile est usée.

11/ Calculer la variation de la concentration en ions Mg^{2+} de la solution où est placée l'électrode de métal magnésium si le volume de cette solution est $V = 150,0$ mL.

On mesure une fém $E = 3,2$ V et l'intensité du courant débité dans un résisteur de résistance $R = 40 \Omega$ est $I = 20$ mA.

On peut alors écrire que $E - rI = RI$, si r est la résistance interne de la pile.

12/ Extraire r de la relation qui précède.

13/ Calculer sa valeur numérique.

Données :

$M(\text{Ag}) = 108$ g/mol ; $M(\text{Mg}) = 24,3$ g/mol ; $e = 1,60 \times 10^{-19}$ C ; $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹

$c^0 = 1,0$ mol/L

CHIMIE 3 : analyse par ondes lumineuses (≈ 4 pts)

On considère un échantillon contenant une espèce chimique, notée E, de formule brute $C_4H_{10}O$. Le spectre infra-rouge de E est donné en figure 3.

- 1/ En déduire la famille chimique à laquelle appartient l'espèce E.
- 2/ Proposer une formule développée ou semi-développée possible pour E.
- 3/ Bonus : nommer l'espèce que vous avez écrite dans la question 2/.

E peut réagir avec les ions dichromate, de formule $Cr_2O_7^{2-}$.

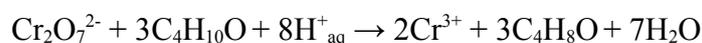
Les ions dichromate sont jaune/orange en solution aqueuse.

On dispose d'une solution aqueuse de dichromate de potassium mais hélas, on ne connaît pas sa concentration, c_0 (pas de chance).

- 4/ Détailler une méthode permettant d'obtenir la concentration de cette solution en ions dichromate sans destruction de cette solution.

Grâce à la méthode que vous avez brillamment décrite, on obtient $c_0 = 2,00 \times 10^{-3}$ mol/L.

On dose alors $V = 15,0$ mL de l'échantillon par la solution de dichromate de potassium. L'équation du titrage est la suivante :



Le volume équivalent du titrage est $V_E = 15,7$ mL.

- 5/ En déduire la concentration c de l'espèce E dans l'échantillon.
- 6/ Il manque 1 bâton dans le barème que j'ai établi. Alors pour en finir, écrire la $\frac{1}{2}$ équation électronique pour le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

**

BONUS

Qu'est-ce que la sublimation ? Citer un dispositif utilisant la piezoélectricité. Le TNT est un puissant explosif : que signifient les initiales TNT ? Qui a découvert les rayons X ? D'où vient le nom 'farad', donné à l'unité de mesure de la capacité d'un condensateur ?

FIGURES

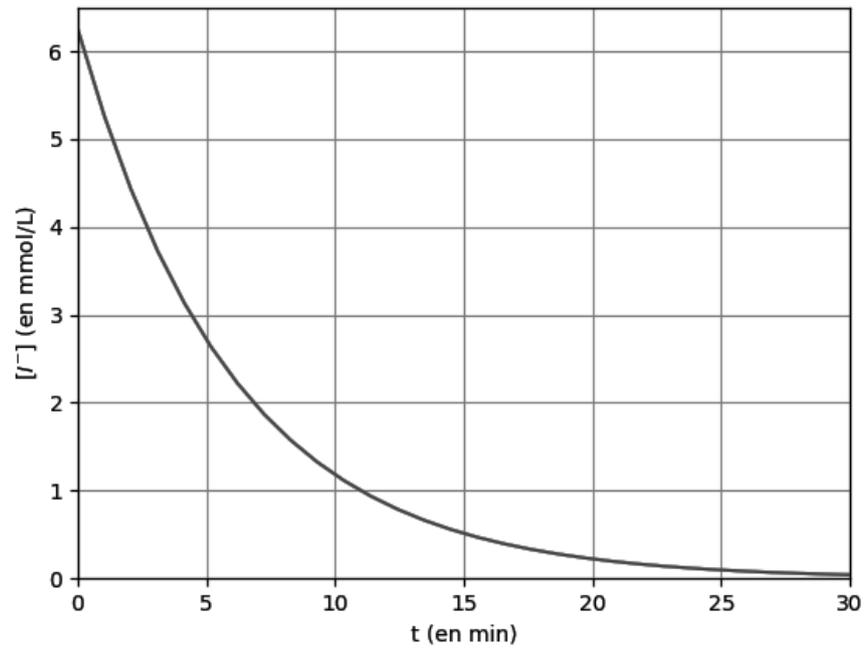


Figure 1

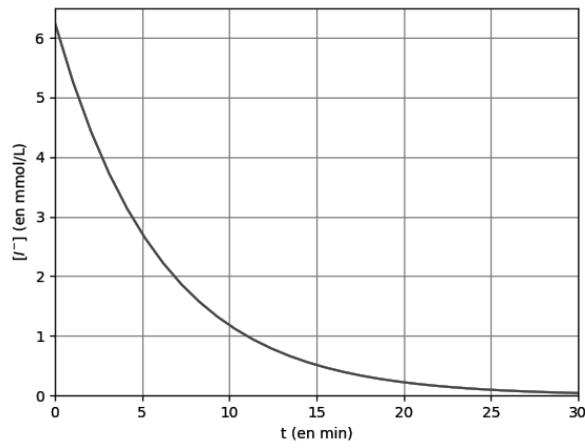


Figure 2

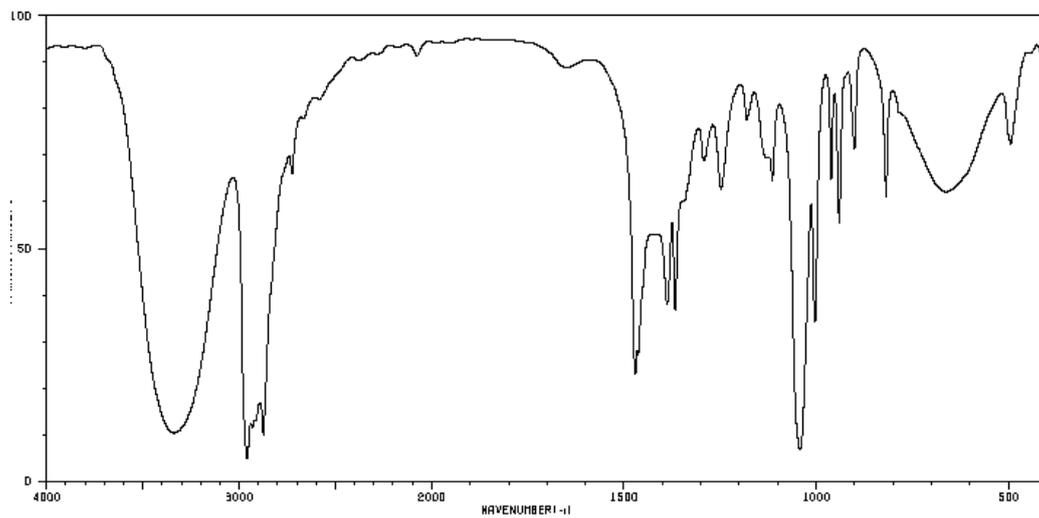


Figure 3