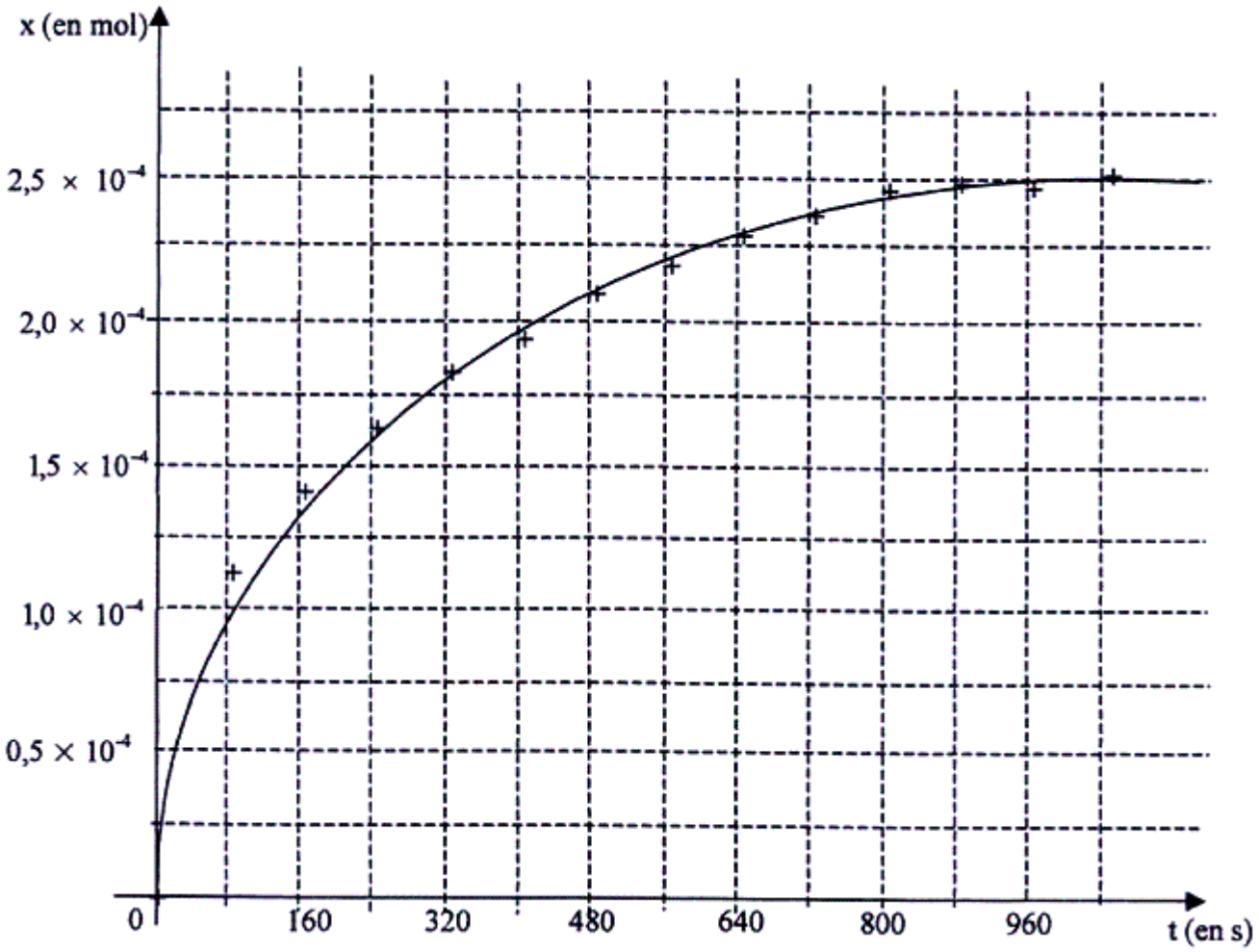
Amérique du Sud 2007- EXERCICE II. Cinétique chimique et lumière (7 points)

1. Étude spectrophotométrique d'une réaction chimique.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée H_2O_2 et les ions iodure I^- en milieu acide.
Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : H_2O_2 (aq) / H_2O (ℓ) et I_2(aq) / I^- (aq).
L'équation de la réaction est : H_2O_2 (aq) + 2 I^- (aq) + 2 H^+(aq) = 2 H_2O (ℓ) + I_2(aq).
Parmi les espèces chimiques présentes dans le système, seul le diiode I_2 est coloré.
1.1.Expliquer pourquoi on peut utiliser un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la transformation.
1.2.Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système fourni en figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.**

Les mesures effectuées avec le spectrophotomètre, réglé à la longueur d'onde λ = 580 nm, permettent de tracer la courbe représentant l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps : x = f(t).



1.3. Déduire de la courbe la valeur de l'avancement final.
1.4. Déterminer l'avancement maximal, puis le taux d'avancement final. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?
1.5. Définir de manière générale le temps de demi-réaction.
1.6. Déterminer graphiquement la valeur numérique du temps de demi-réaction.
1.7. *La vitesse volumique de réaction est définie par la relation :* $v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$
Comment évolue la vitesse de réaction en fonction du temps ? Justifier en utilisant la courbe $x = f(t)$.

2. Étude de la lumière utilisée dans le spectrophotomètre.

La connaissance des réseaux n'est pas requise pour la suite du problème.
La célérité de la lumière dans le vide est : $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m.s^{-1}.
La constante de Planck vaut $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J.s.

2.1.1. Lorsqu'une radiation monochromatique traverse une fente, l'écart angulaire θ du faisceau diffracté qu'il présente avec la direction moyenne de propagation est donné par : $\theta = \frac{\lambda}{a}$.

Que représente λ ? Que représente a ? Quelles sont les unités, dans le système international, de θ, λ, et a ?
2.1.2. Le spectrophotomètre utilise une source de lumière blanche. Cette lumière est envoyée sur un réseau : ensemble de fentes très fines parallèles entre elles et équidistantes qui diffractent la lumière.
Quelle condition sur la largeur d'une fente est nécessaire pour que le phénomène de diffraction soit nettement observable ?

3. Émission ou absorption d'une radiation par un atome.

Une fenêtre étroite qui peut se déplacer dans le spectre permet de sélectionner une radiation quasi monochromatique de longueur d'onde 580 nm. Celle-ci est choisie pour que l'absorption de la lumière par la solution colorée soit maximale afin que les mesures soient les plus précises possibles.
Une radiation de longueur d'onde donnée peut être émise par un atome dont l'énergie diminue.

3.1. Quelle est la relation entre la fréquence ν de la radiation et sa longueur d'onde dans le vide ?
3.2. La radiation utilisée dans le spectrophotomètre ayant pour longueur d'onde dans le vide 580 nm, calculer sa fréquence.
3.3. La relation exprimant l'énergie perdue par l'atome est $\Delta E = h.\nu$.
Préciser la signification de chaque terme et leur unité dans le système international.
3.4. Calculer l'énergie perdue par un atome qui émet la radiation de longueur d'onde dans le vide 580 nm.
Exprimer cette énergie en électron-volt.
Donnée : $1eV = 1{,}6 \times 10^{-19}J$.
3.5. Le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome considéré est donné en figure 2 de ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.***

3.5.1. *L'atome dans son état fondamental reçoit une radiation dont le quantum d'énergie est 2,1 eV*. Cette radiation peut-elle interagir avec l'atome ? Justifier.
3.5.2. Représenter, sur le diagramme donné en figure 2 de ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE*****,** la transition associée par une flèche.
3.5.3. Cette transition correspond-elle à une émission ou à une absorption ?
3.5.4. Que se passe-t-il pour l'atome si, dans son état fondamental, il reçoit une radiation dont le quantum d'énergie est de 3,0 eV ? Justifier.

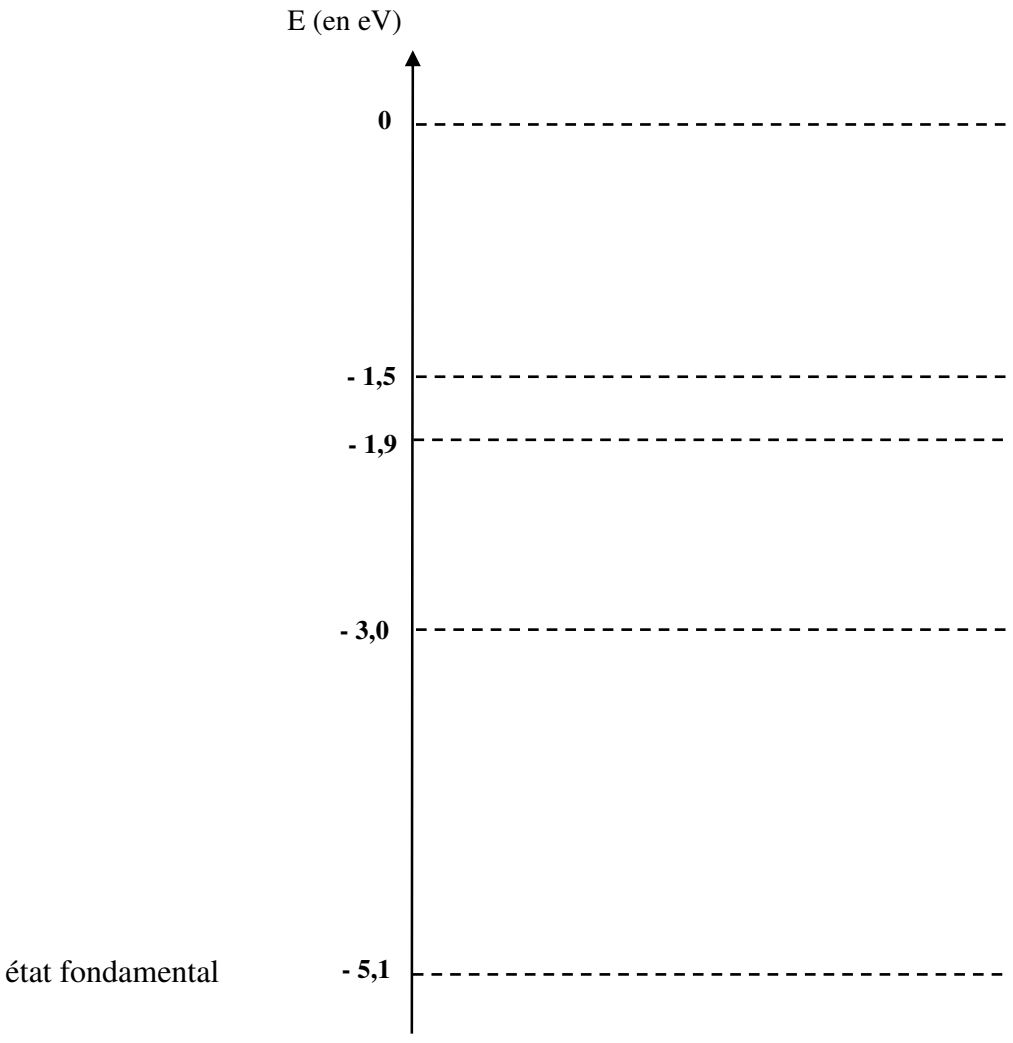
ANNEXE DE L'EXERCICE II

À RENDRE AVEC LA COPIE

FIGURE 1

Équation de la réaction		$H_2O_2(aq)$ + $2\,I^-(aq)$ + $2H^+(aq)$ = $2\,H_2O\,(\ell)$ + $I_2(aq)$				
État du système	Avancement en mol	Quantité de matière en mol				
État initial	0	$2{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}5 \times 10^{-3}$	excès	excès	0
État final	x_f			excès	excès	

FIGURE 2



Amérique du Sud 11/2007 EXERCICE III : Transformations spontanées ou forcées ? (4 points)

Données *: masse molaire atomique du cuivre : M(Cu) = 63,5 g.mol^{-1} ; faraday : 1 faraday = 96500 C.mol^{-1} ; charge électrique élémentaire : e = 1,602×10^{-19} C ; constante d'Avogadro : N_A = 6,02×10^{23} mol^{-1}.*
On considérera que 8,3 × 10 $^{-26}$ ≃ 0.

1. Réaction entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse.

Dans un becher, on verse 100 mL de solution aqueuse jaune de dibrome (Br_2(aq)) telle que [Br_2] = 1,0×10^{-2} mol.L^{-1} et on y ajoute, sans variation de volume, de la poudre de cuivre en excès. On place sous agitation. Après filtration, on observe la disparition de la coloration jaune et on obtient un filtrat de couleur bleue.
L'équation de l'équation associée à la transformation est : Cu(s) + Br_2(aq) = Cu^{2+}(aq) + 2 Br^-(aq). La constante d'équilibre associée à cette réaction est K_1 = 1,2 × 10^{25}.

1.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial. Calculer sa valeur.
1.2. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier la réponse.
1.3. La transformation est-elle forcée ou spontanée ?

2. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Dans un becher, on verse 100 mL d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II). Les concentrations des ions en solution sont : [$Cu^{2+}_{(aq)}$] = 0,50 mol.L^{-1} et [$Br^-_{(aq)}$] =1,0 mol.L^{-1} .
Au sein de cette solution, on pourrait envisager une réaction entre les ions Cu^{2+}(aq) et Br^-(aq). L'équation de cette réaction serait : Cu^{2+}(aq) + 2 Br^- (aq) = Cu(s) + Br_2(aq). La constante d'équilibre associée à cette réaction est K_2= 8,3 × 10^{-26}.

2.1. Calculer la valeur du quotient de réaction initial.
2.2. Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ?
2.3. Justifier l'affirmation "la solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable".

3. Électrolyse de la solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

Pour conduire cette électrolyse, on réalise le montage représenté sur ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.***

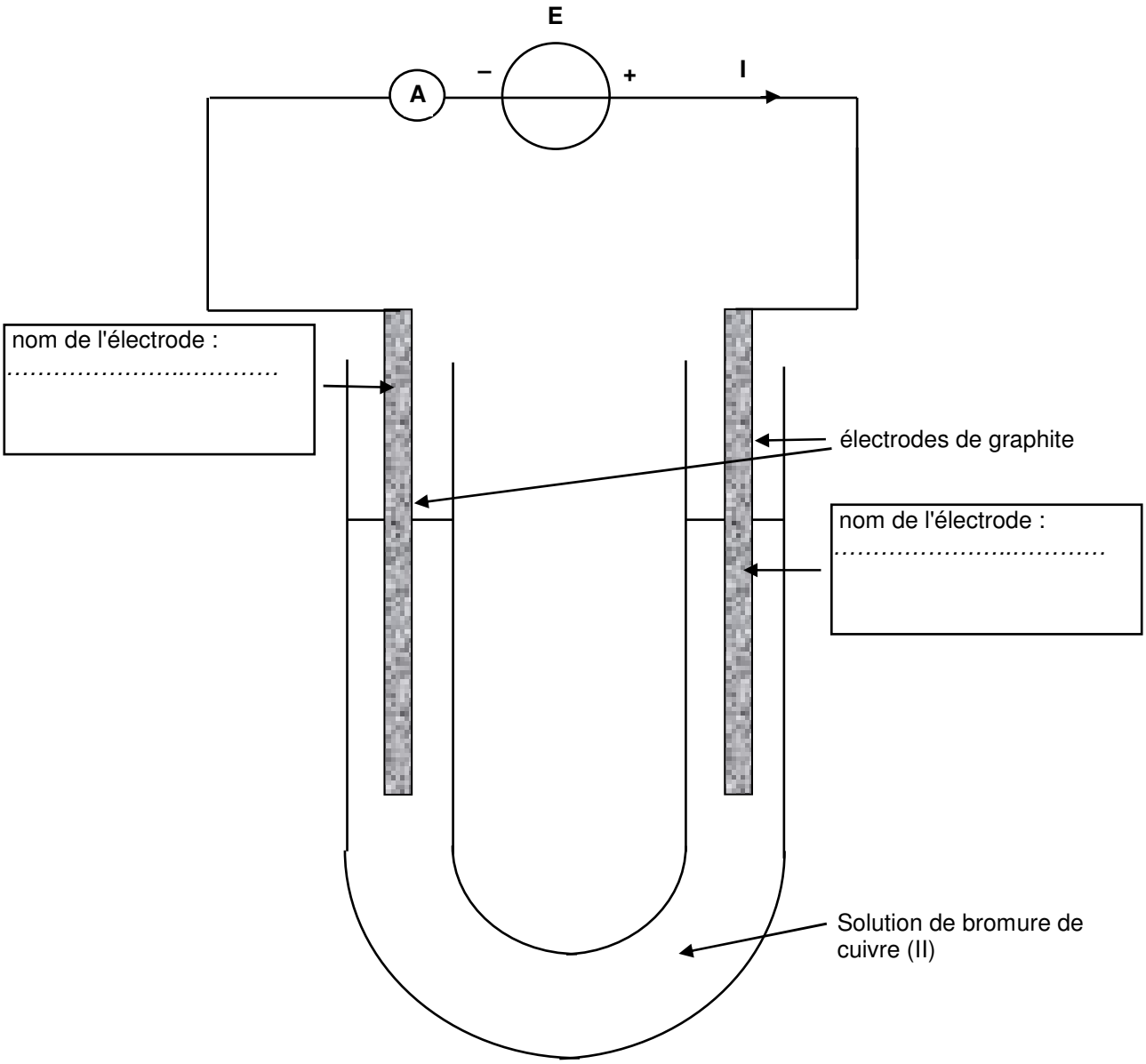
3.1. Étude qualitative.
Sur le schéma du montage représenté sur ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE,*** est indiqué le sens conventionnel du courant électrique imposé par le générateur.

3.1.1. Identifier l'anode et la cathode sur ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.***
3.1.2. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à l'anode.
3.1.3. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à la cathode.
3.1.4. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.
3.1.5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée? Aucune justification n'est demandée.

3.2. Étude quantitative.
L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec un intensité constante I = 1,00 A.
Calculer :
3.2.1. La quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).
3.2.2. La quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu.
3.2.3. La quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.
3.2.4. La masse de cuivre obtenue.

ANNEXE DE L'EXERCICE III

À RENDRE AVEC LA COPIE



Amérique du Sud 2007- EXERCICE III. Corrosion et protection des métaux (4 points)

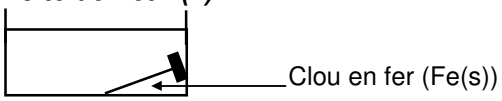
La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20% de la production mondiale d'acier (mélange de fer et de carbone, contenant moins de 2% de carbone) sont perdus chaque année sous forme de rouille. On a observé que l'oxydation du fer par le dioxygène était accentuée en milieu humide et salé.
Pour comprendre ce phénomène, un professeur de chimie propose à ses élèves de réaliser quelques expériences simples.

- Pour commencer, les élèves effectuent en tubes à essai, des tests caractéristiques dont les résultats sont rassemblés dans te tableau suivant :

	Ions à tester	*Réactif test*	*Observations*	*Résultat du test*
Tube 1	*Ion fer II: $Fe^{2+}(aq)$*	*ion hexacyanoferrate (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$*	*Coloration bleue*	*Mise en évidence des ions $Fe^{2+}(aq)$*
Tube 2	*Ion zinc II : $Zn^{2+}(aq)$*	*ion hexacyanoferrate (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$*	*Précipité blanc*	*Mise en évidence des ions $Zn^{2+}(aq)$*
Tube 3	*ion hydroxyde : $HO^-(aq)$*	*Phénolphtaléïne*	*Coloration rose*	*Mise en évidence des ions $HO^-(aq)$*

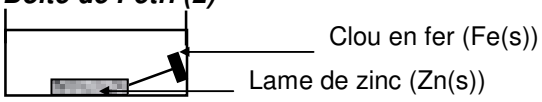
- Ensuite, ils disposent dans deux boîtes de Pétri, des clous en fer selon le protocole suivant :

Boîte de Pétri (1)



Clou en fer seul

Boîte de Pétri (2)



Clou en fer en contact avec une lame de zinc

Ils préparent à chaud un mélange d'eau salée, de solution aqueuse d'hexacyanoferrate III de potassium, de phénolphtaléïne et de gélifiant. Ils versent ce mélange dans les deux boîtes de Pétri et laissent refroidir une heure jusqu'à ce que le gel fige.

1. Exploitation de l'expérience réalisée dans la boîte de Pétri (1).

1.1. *On observe que les parties extrêmes du clou (pointe et tête) sont entourées d'une zone bleue alors que la partie centrale est entourée d'une zone rose.*
Quels sont les ions apparus dans les parties extrêmes et dans la partie centrale du clou ?

1.2. Écrire la demi-équation électronique traduisant la transformation du métal fer aux extrémités du clou.

1.3. *La demi-équation électronique traduisant la transformation qui a lieu dans la partie centrale du clou s'écrit :*

$$O_2\ (dissous) + 2\ H_2O\ (\ell) + 4\ e^- = 4\ HO^-\ (aq)$$

En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation chimique se produisant à la surface du clou.

1.4. *Pour interpréter les observations faites dans la boîte de Pétri (1), on suppose que le clou se comporte comme une micropile, puisque l'oxydation et la réduction se produisent dans des zones distinctes (pour simplifier, on étudiera la partie centrale et une seule des deux extrémités). Comme dans toute pile classique, l'électroneutralité du milieu est assurée par le déplacement des ions, ici dans le gel salin.*

Compléter la figure 1, de ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE***, en indiquant :

- Les zones d'oxydation et de réduction.
- Les zones anodique et cathodique.

2. Exploitation de l'expérience réalisée dans la boîte de Pétri n°2

2.1. *Le clou est entouré quasi uniformément d'une zone rose alors que la lame de zinc est entourée d'une zone blanche.*
Quel est, des deux métaux, celui qui est oxydé ? Justifier.

2.2. Utiliser les résultats de cette expérience pour expliquer pourquoi les constructeurs de bateaux fixent des blocs de zinc sur la coque en acier des navires.

2.3. *Un marin veut s'assurer de la bonne protection de la coque de son bateau par ce procédé. Pour cela, il branche un voltmètre, en mode continu, entre la coque en acier et le bloc de zinc. La borne COM du voltmètre étant relié à la coque en acier et la borne V au bloc de zinc, le voltmètre indique – 320 mV.*

2.3.1. En admettant que l'association {coque en acier, eau de mer, bloc de zinc} forme une pile, déduire de cette mesure les polarités de cette pile.

2.3.2. La protection est-elle assurée ? Justifier.

3. Protection par revêtement métallique : Electrozincage.

L'un des procédés utilisé pour protéger l'acier de la corrosion est de l'isoler de l'atmosphère en le recouvrant d'un revêtement métallique. Des plaques d'acier sont ainsi recouvertes d'une fine couche de zinc, on dit qu'elles sont « galvanisées ».

Pour cela, on procède à l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) ($Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$). Dans ce bain électrolytique, on plonge une plaque à recouvrir et on utilise une lame de zinc comme seconde électrode.

3.1. Compléter le schéma de la figure 2 de ***L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE***, en indiquant :

- où se forme le dépôt de zinc ;
- la demi équation électronique traduisant la transformation ayant lieu sur la plaque de fer ;
- le sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques ;
- les polarités du générateur ;
- la demi équation électronique traduisant la transformation ayant lieu sur la lame de zinc.

3.2. *La plaque d'acier a une surface totale de 10 m². On veut déposer une couche de zinc de 0,10 mm d'épaisseur, ce qui correspond à un volume de zinc égal à $1,0 \times 10^{3}$ cm^3. L'intensité du courant est maintenue constante et égale à 1,0 kA.*

3.2.1. Calculer la masse de zinc à déposer.

3.2.2. En déduire la quantité d'électrons (en mol) devant traverser le circuit.

3.2.3. En déduire la durée de l'électrolyse.

Données:
Masse volumique du zinc : $\rho = 7,14$ g.cm^{-3}
Masse molaire du zinc : $M = 65,4$ g. mol^{-1}
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19}$ C
Faraday : $F = 96500$ C .mol^{-1}

ANNEXE DE L'EXERCICE III

À RENDRE AVEC LA COPIE

Figure 1

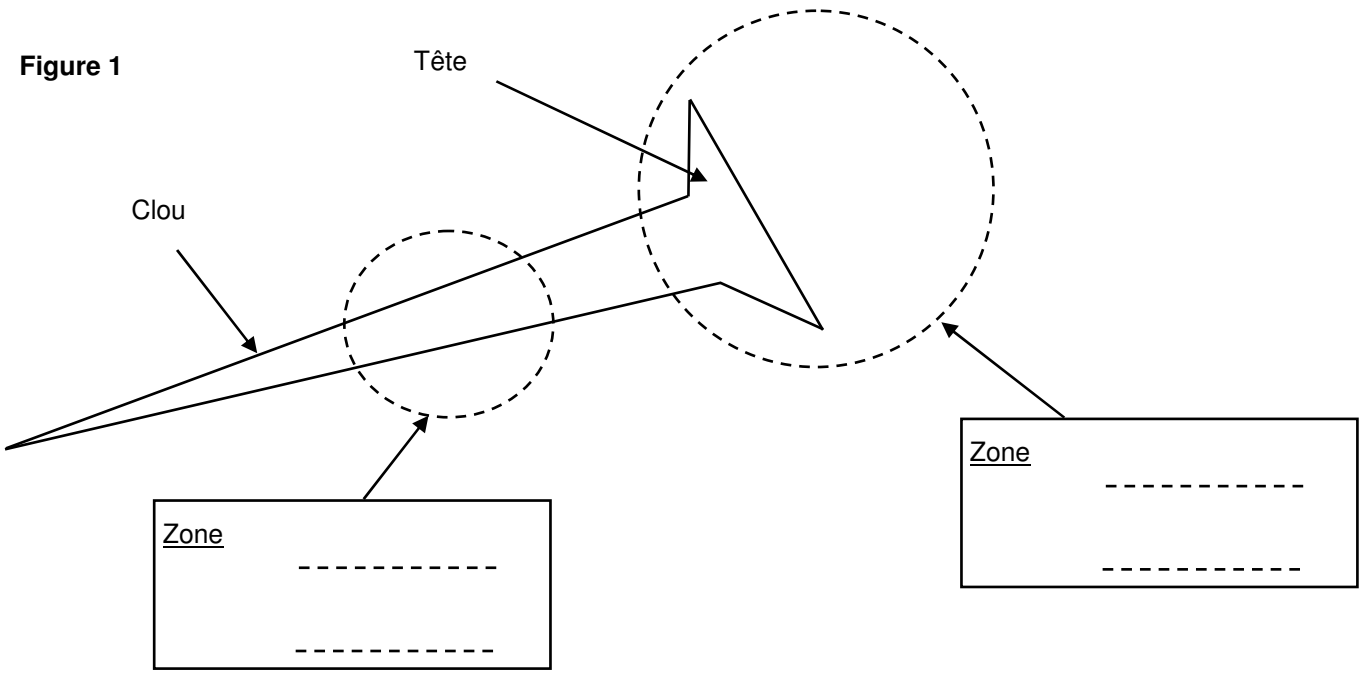
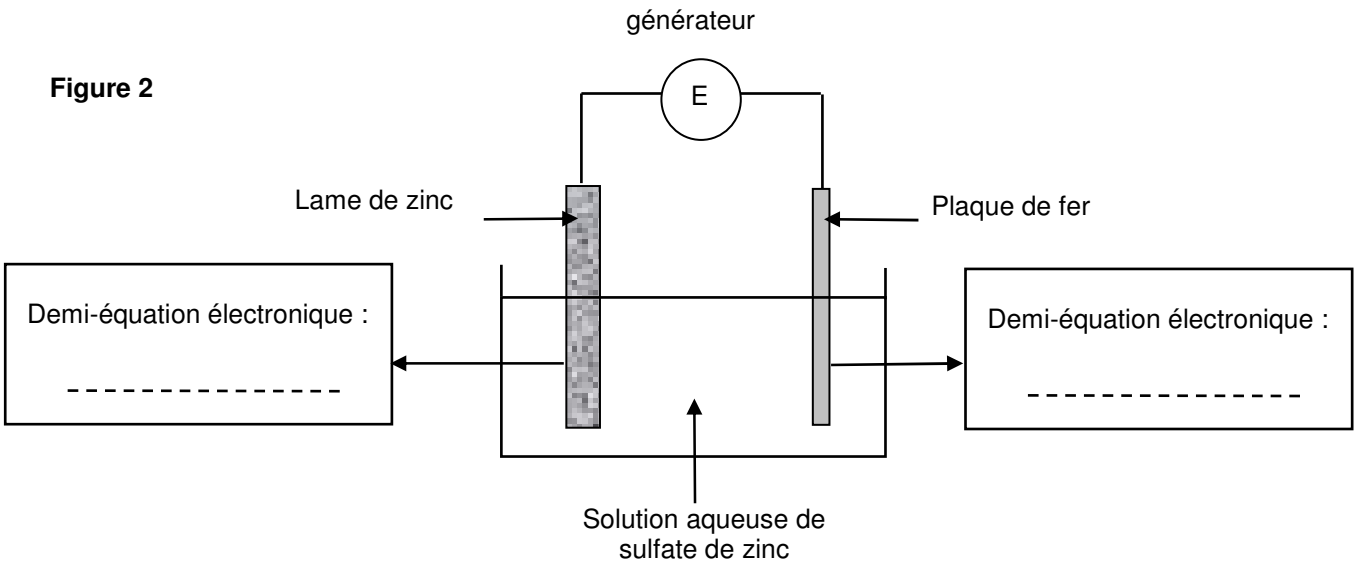


Figure 2



Amérique du Sud 2007 - EXERCICE I. ÉTUDE DE SATELLITES D'OBSERVATION (5 points)

Les satellites d'observation sont des objets spatiaux en orbite circulaire autour de la Terre. Leur mission principale est d'effectuer des observations de l'atmosphère, des océans, des surfaces émergées et des glaces, et de transmettre à une station terrestre les données ainsi obtenues.

1. ENVISAT : un satellite circumpolaire.

C'était le plus gros satellite européen d'observation lors de son lancement le 1er mars 2002. Ses capteurs peuvent recueillir des données à l'intérieur d'une bande de largeur au sol de 3000 km permettant une observation biquotidienne de l'ensemble de la planète.

Données : *Constante de gravitation universelle : $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ USI*

ENVISAT : masse : m = 8200 kg
altitude moyenne : h = 800 km
orbite contenue dans un plan passant par les pôles

TERRE : masse : $M = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg
rayon : $R = 6{,}38 \times 10^{3}$ km
période de rotation propre : 1436 minutes

On rappelle l'expression de la valeur de la force d'interaction gravitationnelle entre deux corps de masse m_A et m_B, de centres A et B, de répartition de masse à symétrie sphérique, distants de d = AB :

$$F = G.\frac{m_A m_B}{d^2}$$

1.1.1. Représenter sur la **figure 1 de l'*ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE*** la force d'interaction gravitationnelle exercée par la Terre (sa répartition de masse étant supposée à symétrie sphérique) sur le satellite supposé ponctuel et noté S. Donner l'expression vectorielle de cette force en représentant le vecteur unitaire choisi sur la figure 1.
1.1.2. Calculer la valeur de cette force.

1.2.En considérant la seule action de la Terre, établir l'expression vectorielle de l'accélération du satellite dans le référentiel géocentrique, supposé galiléen, en fonction de *M, h* et *R*.
1.3.**Sur la figure *2* de l'*ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE,*** représenter, sans souci d'échelle, le vecteur accélération à trois dates différentes correspondant aux positions A, B et C du satellite.

1.4.Montrer que, dans le cas d'un mouvement circulaire, dont on admettra sans démonstration qu'il est uniforme,

la vitesse du satellite a pour expression : $v = \sqrt{\frac{GM}{R+h}}$.

1.5.Calculer la vitesse du satellite en $km.s^{-1}$.

1.6.Donner l'expression de la période de révolution du satellite en fonction de sa vitesse et des caractéristiques de la trajectoire *R* et *h*. Puis calculer sa valeur.

2. METEOSAT 8 : un satellite géostationnaire.

Ce *satellite a été lancé par ARIANE 5 le 28 août 2002. Il est opérationnel depuis le 28 janvier 2004.*
La position d'un satellite géostationnaire parait fixe aux yeux d'un observateur terrestre. Situé à une altitude H voisine de 36000 km, il fournit de façon continue des informations couvrant une zone circulaire représentant environ 42% de la surface de la Terre.

2.1. Donner les trois conditions à remplir par METEOSAT 8 pour qu'il soit géostationnaire.

2.2. Troisième loi de Képler dans le cas général d'une trajectoire elliptique :

Pour tous les satellites, le rapport entre le carré de la période de révolution T et le cube du demi-grand axe r de sa trajectoire est le même : $\frac{T^2}{r^3}$ *= constante = K.*

Dans le cas d'une trajectoire circulaire r correspond au rayon de la trajectoire.
En utilisant les réponses aux questions 1.4 et 1.6, établir l'expression de la constante *K* en fonction de *G* et *M* pour les satellites étudiés. Calculer *K* dans le système international d'unités.

2.3. En déduire, pour METEOSAT 8, la valeur de *R*+*H*, puis celle de *H.*

2.4. *La mise en place du satellite sur l'orbite géostationnaire s'effectue en plusieurs étapes.*
Tout d'abord, ARIANE 5 amène le satellite hors de l'atmosphère et le largue sur une orbite de transfert. L'orbite de transfert parcourue par le satellite est une ellipse (voir figure 3 ***de L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE****) dont le périgée* ***P*** *se situe à une altitude voisine de 200 km et l'apogée* ***A*** *à l'altitude de l'orbite géostationnaire voisine de 36000 km.*
Ensuite le « moteur d'apogée » du satellite lui permettra d'obtenir la vitesse nécessaire à sa mise sur orbite géostationnaire lors des passages successifs par l'apogée.

2.4.1. À l'aide des données ci-dessus, calculer la longueur *r* du demi-grand axe de la trajectoire sur cette orbite de transfert.
2.4.2. À l'aide de la troisième loi de Képler, en déduire la période *T* du satellite sur cette orbite de transfert.

ANNEXE DE L'EXERCICE I

À RENDRE AVEC LA COPIE

figure 1 :

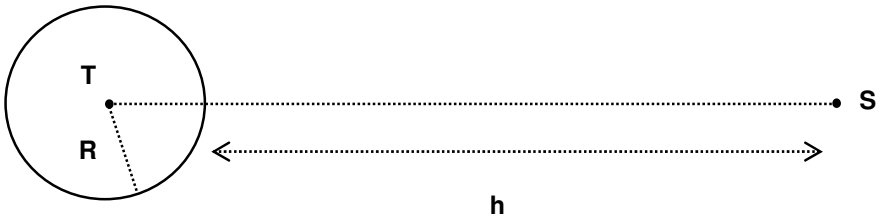


figure 2 :

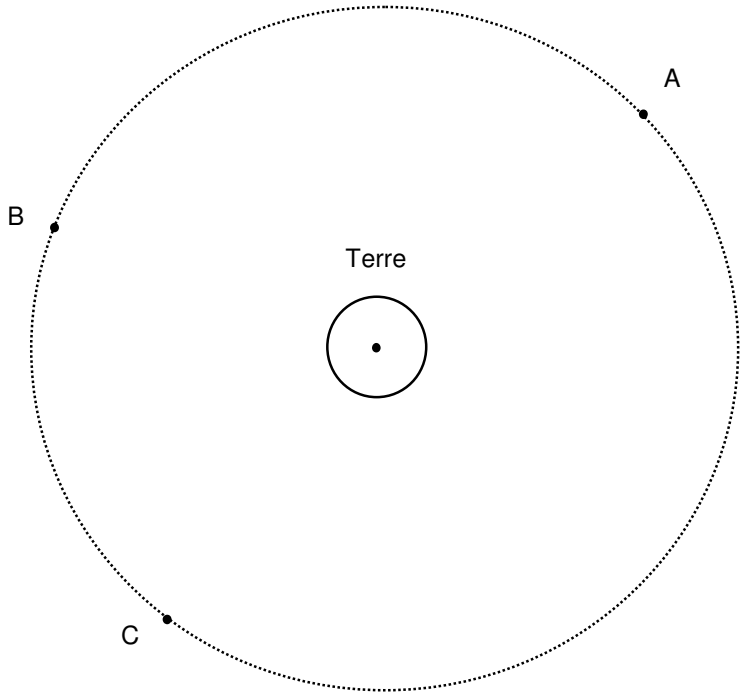


figure 3 :

