

CLASSES DE TERMINALE

**B-2-2-3)** Pour le véhicule correspondant au coefficient d'amortissement  $\lambda_1$ , déterminer graphiquement la fréquence de résonance et la comparer avec la fréquence propre de l'oscillateur mécanique [masse, ressort] que constitue le véhicule de masse  $M = 1,5$  tonnes, suspendu par le ressort de raideur  $K = 6 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-1}$ . (0,5Pt)

**B-2-2-4)** A la fréquence excitatrice  $f' = 4,5 \text{ Hz}$ , l'amplitude  $Y_M$  est la même pour les trois oscillateurs. Quel amortisseur, faut-il choisir pour équiper le véhicule :

Pour des fréquences excitatrices  $f_e < f'$  (0,5 Pt)

Pour des fréquences excitatrices  $f_e > f'$  (0,5 Pt)

Quel amortisseur donne plus de confort et de sécurité quelle que soit la fréquence excitatrice ? (0,5 Pt)

CHIMIEPARTIE C : Le chlore en solution aqueuse ( 6 Points ).

Dans cet exercice, pour faciliter la lecture du texte, le terme " chlore " désigne l'élément chlore.

**C-1) Différentes espèces du « chlore ».**

En solution aqueuse, le chlore peut exister sous différentes formes dont, entre autres :

- dichlore,  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  ;
- acide hypochloreux,  $\text{ClOH}(\text{aq})$  ;
- ions hypochlorite,  $\text{ClO}^-(\text{aq})$  ;

**C-1-1)** Evaluer le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces : dichlore  $\text{Cl}_2$ ; acide hypochloreux  $\text{ClOH}$ , ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et ion chlorure  $\text{Cl}^-$ . Classer ces espèces en fonction du nombre d'oxydation croissant. (1,5 Pt)

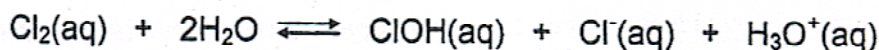
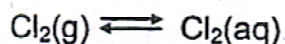
**C-1-2)** Préciser l'oxydant et le réducteur de chacun des couples oxydant-réducteur que l'on peut envisager avec les espèces  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . Ecrire les demi-équations électroniques de chaque couple. (1 Pt)

**C-1-3)** Quel est l'acide conjugué de l'ion  $\text{ClO}^-$  ? Ecrire les demi-équations protoniques correspondantes. (0,75 Pt)

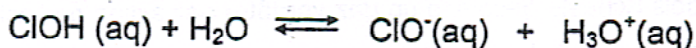
CLASSES DE TERMINALE

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau. Préciser les couples acide-base mis en jeu dans cette réaction.

C-1-4) Le dichlore gazeux se dissout dans l'eau et forme l'acide hypochloreux :



L'acide hypochloreux est un acide qui réagit avec l'eau :



La quantité de dichlore en solution et des formes acide ou basique de l'acide hypochloreux est fonction du pH de la solution. Ainsi, à 20°C, les proportions de ces espèces en fonction du pH sont données par les courbes de la figure ci-après :

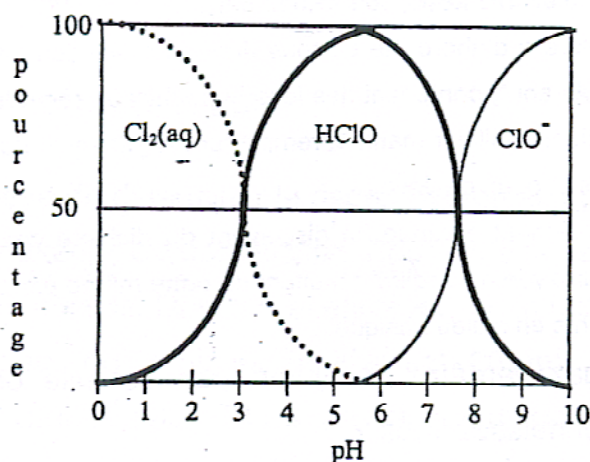


Diagramme de distribution du dichlore, de l'acide hypochloreux et des ions hypochlorite en solution, en fonction du pH

C-1-4-1) Les équations précédentes traduisent elles des réactions d'oxydoréduction ? des réactions acido-basiques ? d'autres types de réactions ? justifier les réponses. (1 Pt)

C-1-4-2) Sous quelle forme se trouve essentiellement l'élément chlore lorsque ::

a) pH < 2

b) pH = 5,5

c) pH > 10 ?

(0,75 Pt)

C-1-4-3) Les études bactériologiques montrent que l'espèce HClO est la plus active. Pourquoi est il alors nécessaire de contrôler le pH d'une eau à désinfecter ? (1 Pt)

~~pour la stabilité (proportion de l'élément chlore) affaiblir~~  
 pH < 2 : presque tout l'élément chlore est sous forme de dichlore  
 pH = 5,5 : HClO (la + active)  
 pH > 10 : ClO-  
 Il faut contrôler le pH de l'eau à désinfecter pour avoir la forme la plus active (HClO) et éviter la formation de chlorure d'hydrogène (HCl) qui est toxique.



CLASSES DE TERMINALE**PARTIE D : L'eau de Javel. ( 9 Points )****D-1) Du dichlore à l'eau de javel.**

Lire attentivement le texte ci-après et répondre aux questions posées.

L'eau de Javel, préparée depuis plus de deux siècles, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. Par ailleurs, dans le corps humain, son implication dans la cascade d'intermédiaires réactifs fabriqués par les phagocytes pour détruire les agents pathogènes (micro-organismes, parasites, etc.) et défendre l'organisme a été démontrée récemment.

C'est dans les années 1770 que le suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par Berthollet dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions climatiques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau (2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C, sous 1,013 bar).

Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissous dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de " chlorure décolorant ", contenant des ions hypochlorite, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique (l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium) reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel.

Industriellement l'eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant du dichlore gazeux, provenant d'une électrolyse dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse. Chimiquement il y a dismutation du chlore en ions hypochlorite en milieu basique.

**D-1-1)** Quelle est la nature du gaz verdâtre découvert par Scheele en 1770 ? Quelles propriétés physico-chimiques de ce gaz connaissez vous ? (0,75 Pt)

**D-1-2)** Quelle est l'espèce chimique qui est le constituant essentiel de l'eau de javel ? (0,25 Pt)

**D-1-3)** Ecrire les équation-bilan des réactions successives, qui d'après le texte, permettent d'obtenir de l'eau de javel à partir de l'acide chlorhydrique. (0,75 Pt)

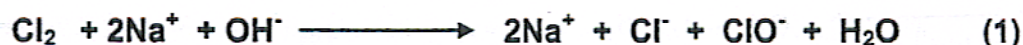
**D-1-4)** A partir de l'équation-bilan de la réaction du dichlore sur l'hydroxyde de sodium, réaction conduisant à l'eau de javel, expliquer ce qu'est une réaction de dismutation. (0,5 Pt)

**D-1-5)** Calculer la quantité de matière de dichlore correspondant à sa solubilité réduite dans l'eau à 25°C et sous 1,013 bar . (0,25 Pt)

**D-2) Etude de l'eau de Javel commerciale**

La concentration d'une eau de Javel commerciale est exprimée en degré chlorométrique noté °chl.

Le degré chlorométrique français correspond au volume en litres de dichlore gazeux, dans les conditions normales de température et de pression telles que  $V_0 = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ , utilisé lors de la préparation d'un litre d'eau de Javel selon l'équation bilan :

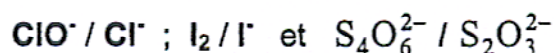


On utilise de l'eau de Javel dont les indications du fabricant sont les suivantes :

- Volume : 250 mL
- Degré chlorométrique : 68° chl
- Composition : solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) et de chlorure de sodium
- Date de fabrication : 1998

**D-2-1)** On se propose de déterminer le degré chlorométrique de l'eau de Javel à un instant donné à partir d'un titrage indirect d'oxydoréduction. Pour ce faire, on prépare 100 mL d'une solution de cette eau de Javel diluée dix fois. Dans un erlenmeyer, on introduit 10 mL d'eau de Javel diluée. A l'aide d'une pipette jaugée, on y ajoute rapidement 20 mL de solution d'iodure de potassium de concentration  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ; puis 20 mL de solution d'acide sulfurique  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute alors une solution de thiosulfate de sodium à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ; il a fallu un volume de  $7 \text{ cm}^3$  de cette solution pour décolorer le mélange.

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont :



**D-2-1-1)** Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'ion hypochlorite et l'ion iodure. (0,25 Pt)

**D-2-1-2)** Ecrire l'équation bilan de titrage du diiode par les ions thiosulfate. (0,25 Pt)

**D-2-1-3)** Calculer la quantité de matière de diiode titré. (0,5 Pt)

**D-2-1-4)** Calculer la concentration en ion hypochlorite de la solution diluée. (0,5 Pt)



**CLASSES DE TERMINALE****PARTIE D : L'eau de Javel. ( 9 Points )****D-1) Du dichlore à l'eau de javel.**

Lire attentivement le texte ci-après et répondre aux questions posées.

L'eau de Javel, préparée depuis plus de deux siècles, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. Par ailleurs, dans le corps humain, son implication dans la cascade d'intermédiaires réactifs fabriqués par les phagocytes pour détruire les agents pathogènes (micro-organismes, parasites, etc.) et défendre l'organisme a été démontrée récemment.

C'est dans les années 1770 que le suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par Berthollet dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions climatiques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau (2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C, sous 1,013 bar).

Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissous dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de " chlorure décolorant ", contenant des ions hypochlorite, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique (l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium) reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel.

Industriellement l'eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant du dichlore gazeux, provenant d'une électrolyse dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse. Chimiquement il y a dismutation du chlore en ions hypochlorite en milieu basique.

**D-1-1)** Quelle est la nature du gaz verdâtre découvert par Scheele en 1770 ? Quelles propriétés physico-chimiques de ce gaz connaissez vous ? (0,75 Pt)

**D-1-2)** Quelle est l'espèce chimique qui est le constituant essentiel de l'eau de javel ? (0,25 Pt)

**D-1-3)** Ecrire les équation-bilan des réactions successives, qui d'après le texte, permettent d'obtenir de l'eau de javel à partir de l'acide chlorhydrique. (0,75 Pt)

**D-1-4)** A partir de l'équation-bilan de la réaction du dichlore sur l'hydroxyde de sodium, réaction conduisant à l'eau de javel, expliquer ce qu'est une réaction de dismutation. (0,5 Pt)

**D-1-5)** Calculer la quantité de matière de dichlore correspondant à sa solubilité réduite dans l'eau à 25°C et sous 1,013 bar . (0,25 Pt)



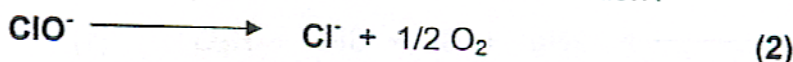
CLASSES DE TERMINALE

**D-2-1-5)** En déduire la concentration en ion hypochlorite de la solution commerciale d'eau de Javel à l'instant où le titrage a lieu. (0,25 Pt)

**D-2-1-6)** Montrer que le degré chlorométrique d'une eau de Javel est donné par le produit  $V_0 [\text{ClO}^-]$  où  $V_0$  est le volume molaire des gaz dans les C.N.T.P., soit  $V_0 = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$  (0,5 Pt)

**D-2-1-7)** Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel titré. Le comparer avec la valeur théorique. Conclure. (0,5 Pt)

**D-2-2)** L'eau de Javel se décompose lentement selon la réaction :



On étudie la cinétique de cette réaction catalysée par des ions cobalt  $\text{Co}^{2+}$ .

Pour cela, on utilise à nouveau un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution commerciale d'eau de Javel diluée 10 fois ; on déclenche le chronomètre à l'instant où l'on met le catalyseur dans la solution.

Les mesures du volume de dioxygène  $V(\text{O}_2)$  dégagés permettront de déterminer les valeurs de la concentration en ion hypochlorite  $[\text{ClO}^-]$  pendant des instants donnés.

Le volume de dioxygène est déterminé dans les C.N.T.P. ( $V_0 = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ ) pendant des instants donnés (voir tableau suivant).

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	$\infty$
V(O <sub>2</sub> ) ml	0	42	74	106	138	163	189	212	231	246	255	269	278	286	291	295	295
[ClO <sup>-</sup> ] L.mol <sup>-1</sup>																	

**D-2-2-1)** A partir de la mesure de  $V(\text{O}_2)$  à l'infini, déterminer la concentration en ion hypochlorite  $[\text{ClO}^-]$  à  $t = 0$  dans la solution diluée. (0,25 Pt)

**D-2-2-2)** Etablir l'expression de la concentration en ion hypochlorite  $[\text{ClO}^-]$  dans la solution diluée à la date  $t$  en fonction de  $[\text{ClO}^-]$ ,  $V(\text{O}_2)$  et  $V_0$ . (0,5 Pt)

**D-2-2-3)** Compléter le tableau de valeurs ci-dessus et tracer la courbe de  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  (0,5 Pt)

Echelle :

1 cm  $\longrightarrow$  30 s

1 cm  $\longrightarrow$   $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



CLASSES DE TERMINALE

**D-2-2-4)** Déterminer la vitesse instantanée de disparition de l'ion hypochlorite :

- au temps de demi réaction
- à la date  $t = 240 \text{ s}$

Quel facteur cinétique justifie l'évolution de la vitesse au cours du temps ? (0,75 Pt)

**D-2-2-5)** Sur le graphe précédent, donner l'allure de la courbe représentant l'évolution de  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  en l'absence de l'ion cobalt. (0,25 Pt)

**D-2-2-6)** Nous nous intéressons à nouveau au vieillissement de l'eau de Javel.

Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans l'eau de Javel commerciale étudiée :

- à la date de la fabrication. (0,75 Pt)
- à l'instant initial.

Conclure. (0,75 Pt)