

Devoir libre de Sciences Physiques n°5 du 06-01-2025

Problème n° 1 – Solutions usuelles oxydantes

Banque PT 2018

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

A. L'eau de Javel

Préparation de l'eau de Javel

On donne en annexe le diagramme $E - pH$ du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les seules espèces à considérer sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.

1. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.
2. On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH_A et pH_B ? Écrire une équation pour la réaction correspondante.
3. Donner la pente de la droite (AB).
4. Déterminer le pK_a du couple $\text{HClO}_{aq}/\text{ClO}^-_{aq}$.
5. Déterminer le potentiel standard E_3° du couple $\text{HClO}_{aq}/\text{Cl}^-_{aq}$.

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

6. Écrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.
7. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide? Quel est le gaz toxique qui se dégage? Que pouvez-vous en conclure?

Le chlorure de sodium solide NaCl est un produit secondaire de la synthèse de l'eau de Javel. Dans ce cristal ionique, les ions chlorure forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.

Données :

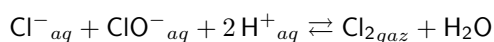
- Le paramètre de maille $a = 600 \text{ pm}$.
- Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

8. Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

9. Déterminer le nombre de motif par maille puis la coordinence du sodium et du chlore.
10. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl .
11. Écrire la relation de tangence des anions et des cations.
12. En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorure.
13. Dédurre des deux relations précédentes la valeur limite de $\frac{R_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}}$.

Dosage indirect de l'eau de Javel

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présenté en annexe 2. On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Principe du dosage

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- , est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données :

$E_1^\circ(\text{Cl}_{2aq}/\text{Cl}^-_{aq}) = 1,4 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{ClO}^-_{aq}/\text{Cl}_{2gaz}) = 2,0 \text{ V}$; $E_4^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{aq}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{aq}) = 0,1 \text{ V}$; $E_5^\circ(\text{I}_{2aq}/\text{I}^-_{aq}) = 0,5 \text{ V}$; $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Protocole expérimental du dosage

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_0 , $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de iode de potassium de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$.

14. Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
15. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{ClO}^-_{(aq)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}$.
16. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.
17. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
18. Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
19. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
20. En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).
21. La figure 1 représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures 20°C , 30°C et 40°C . Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe).

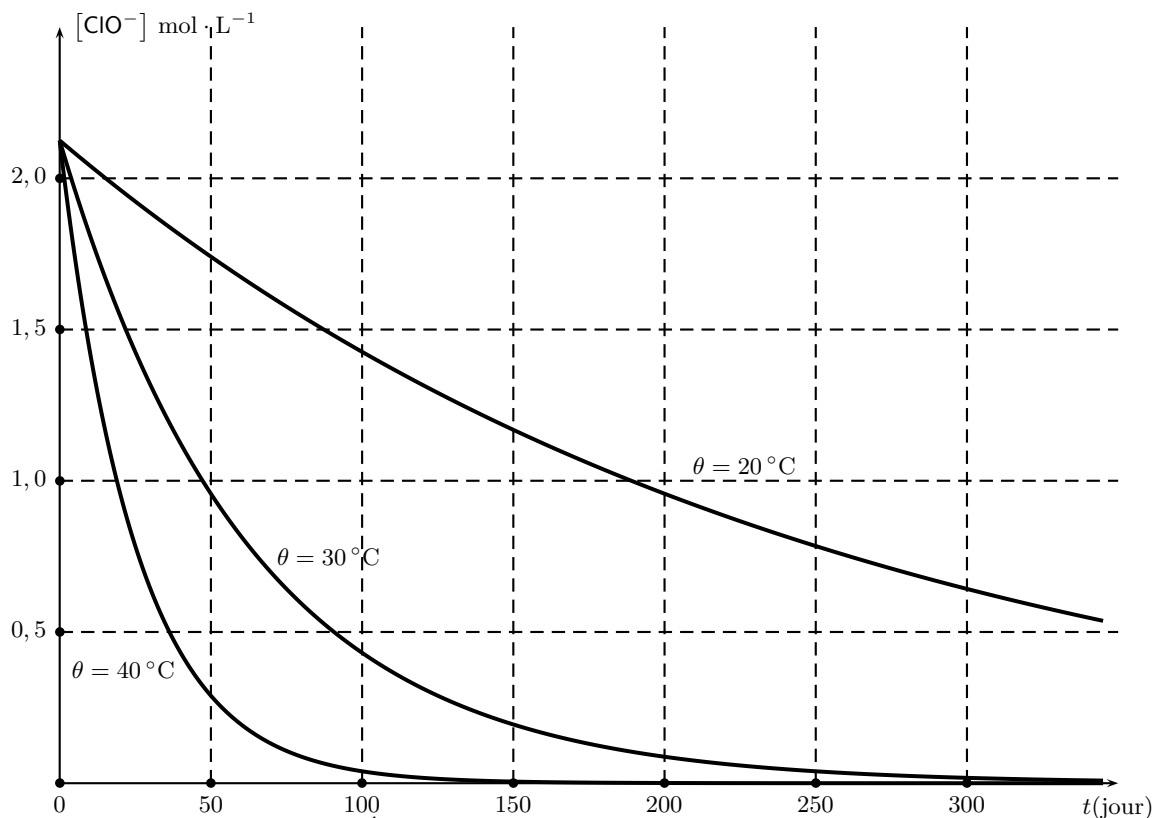


FIGURE 1 – Évolution de la concentration en ions hypochlorites

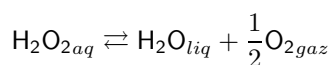
22. Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.

23. À votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

B. Le percarbonate de sodium

Le percarbonate de sodium est une alternative à l'eau de Javel. Il a pour formule $\text{Na}_2\text{CO}_3, 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, c'est un agent de blanchiment. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH , ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{H}_2\text{O}_{2aq}/\text{H}_2\text{O}_{liq}$ et $\text{O}_{2gaz}/\text{H}_2\text{O}_{2aq}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation-bilan :



Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction tout d'abord du point de vue thermodynamique puis cinétique.

Aspect thermodynamique

Données à 298 K :

Espèces	H_2O_{2aq}	O_{2gaz}	H_2O_{liq}
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-190		-290
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	140	200	70

On donne $\ln 2 = 0,7$

24. Calculer l'entropie standard de la réaction. Justifier son signe.

25. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.

26. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction. Que peut-on en déduire ?

27. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. On obtient $K^\circ = 1,0 \times 10^{19}$. En déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.

28. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre ? Une justification rigoureuse est attendue.

29. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre ? Une justification rigoureuse est attendue.

30. Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

Aspect cinétique

À température ordinaire, la réaction est lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

31. Donner la définition d'un catalyseur.

32. Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.

33. À quel type de catalyse correspond celle réalisée avec le fil de platine ? Justifier votre réponse.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. À l'instant $t = 0$, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III. Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante. On obtient les résultats suivant :

$t(\text{min})$	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$7,3 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,9 \times 10^{-2}$
$\ln [\text{H}_2\text{O}_2] / C^\circ$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

34. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée. On notera k la constante de vitesse.

35. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

36. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

37. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse.

38. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique.

39. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi-réaction ?

Annexes :

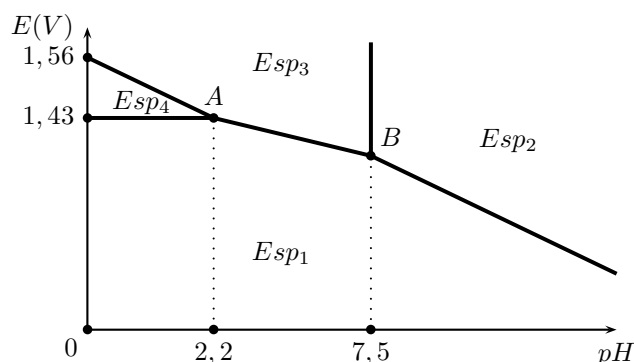


FIGURE 2 – Diagramme Potentiel - pH du Chlore

L'étiquette de la bouteille d'eau de Javel mentionne :

- 9,6% de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.
- Emploi : pour un litre d'eau de Javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. À diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). À conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.

Problème n° 2 – Gouttes de pluie

X PC 2016

Données et notations :

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Masse volumique de l'air : $\rho_a = 1,20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique de l'eau : $\rho_e = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Viscosité dynamique de l'air : $\eta_a = 1,8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

Tension superficielle eau/air : $\gamma = 7,28 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

Intégrale généralisée :

$$J_n \equiv \int_0^{+\infty} x^n \exp(-x) dx = n! \quad n \in \mathbb{N}$$

Élément de longueur d'une courbe définie par une fonction $y = f(x)$:

$$ds \equiv \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} = \sqrt{1 + y'(x)^2} dx$$

Nous nous proposons d'étudier l'effet mécanique de la pluie sur un pare-brise. Une goutte est assimilée à une sphère de rayon r . Sa vitesse, par rapport au référentiel terrestre $\mathcal{R}_0 (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, considéré comme galiléen, est notée $\vec{v} = v \vec{e}_x$ où $\vec{e}_x = \vec{g}/g$.

A. Chute d'une goutte d'eau

1. Sur la base de sa propre expérience, proposer un ordre de grandeur du rayon d'une goutte d'eau de pluie et celui de sa vitesse de chute.

2. Établir le bilan des forces qui s'exercent sur une goutte, lors de sa chute. Préciser leur expression. On précise que la goutte d'eau subit une force de frottement de la part de l'air donnée par :

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} C_x \rho_a \pi r^2 v^2 \vec{e}_x$$

où $C_x = 0,4$ est le coefficient aérodynamique sans unité.

3. Établir que la vitesse de chute de la goutte est régie par l'équation différentielle :

$$\frac{\dot{v}}{g} = 1 - \left(\frac{v}{u}\right)^2$$

où u est une constante que l'on exprimera en fonction de ρ_e/ρ_a , g , r et C_x , et dont on donnera une interprétation physique.

4. Déterminer la solution de l'équation différentielle précédente en considérant que la goutte quitte le nuage avec une vitesse négligeable devant u .

5. Esquisser l'allure de l'évolution $v/u = f(t/t^*)$ où t^* représente un temps caractéristique que l'on précisera. Commenter brièvement cette évolution.

6. À partir du tracé précédent, définir une distance caractéristique H^* au delà de laquelle on peut considérer que la goutte a atteint une vitesse limite.

7. Calculer les valeurs numériques de u et H^* . Commenter brièvement ce dernier résultat.

B. Effort mécanique

Nous souhaitons estimer la force qu'exerce la pluie sur le pare-brise d'un avion. Le pare-brise est modélisé par une surface S rectangulaire de hauteur $h = 0,5 \text{ m}$ et de largeur $\ell = 1 \text{ m}$, inclinée d'un angle $\alpha = 45^\circ$ sur la direction horizontale, voir la figure 3. Nous considérerons que, lorsque qu'une goutte heurte le pare-brise, sa quantité de mouvement, relativement à un repère lié à l'avion, s'annule.

L'intensité I caractérisant une précipitation est mesurée par la hauteur d'eau recueillie au sol, par unité de temps. Pour les applications numériques, nous adopterons $I = 300 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ (pluie extrême, sur une courte durée).

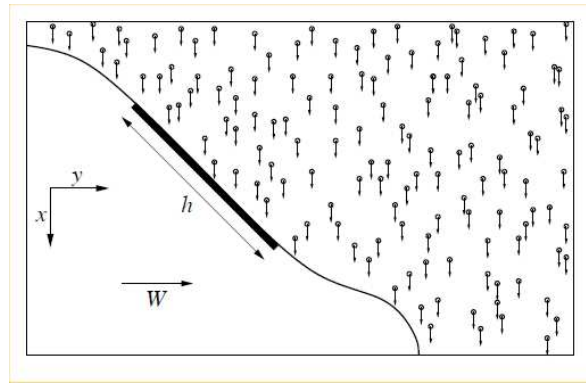


FIGURE 3 – Schéma de profil du nez d'un avion progressant, sous la pluie, à la vitesse $\vec{W} = W\vec{e}_y$. Le pare-brise apparaît en trait plein épais.

Dans un premier temps, nous supposons que les gouttes de pluie ont le même rayon $r_0 = 0,5 \text{ mm}$. Nous notons N_0 leur nombre par unité de volume (d'atmosphère).

8. Exprimer N_0 en fonction de u , r_0 et de l'intensité I . Calculer la valeur numérique de N_0 .
9. En déduire la distance moyenne d_0 entre les gouttes de pluie.

Nous considérons d'abord le cas d'un avion immobile sur l'aérodrome.

10. Représenter, sur un schéma, le domaine de précipitation (atmosphère et gouttes) intercepté par le pare-brise entre les instants t et $t + dt$.

11. Exprimer la force \vec{F}_0 exercée par la pluie sur le pare-brise. Vérifier que son module s'écrit sous la forme :

$$F_0 = (k \cos \alpha) S \rho_e u^2$$

Expliciter la dépendance du facteur k avec N_0 et r_0 . Préciser sa dimension.

12. Calculer l'intensité de cette force.

Nous considérons maintenant un avion volant à la vitesse $\vec{W} = W\vec{e}_y$.

13. Donner un ordre de grandeur de W pour un avion de ligne.

14. En se plaçant dans un repère lié à l'avion, représenter, sur un schéma, le domaine de précipitation (atmosphère et gouttes) intercepté par le pare-brise, entre les instants t et $t + dt$. On considérera les ordres de grandeur en jeu.

15. En déduire l'expression de la force \vec{F} exercée par la pluie sur le pare-brise.
16. Donner l'ordre de grandeur de la force correspondante.

C. Distribution du rayon des gouttes

En réalité, les gouttes de pluie n'ont pas toutes la même taille. Le nombre dN de gouttes, par unité de volume (atmosphérique), dont le rayon est compris entre r et $r + dr$ suit sensiblement la loi de MARSHALL-PALMER :

$$dN = n(r)dr = n_0 \exp -\frac{r}{\lambda} dr$$

où n_0 et λ sont les paramètres constants de la distribution.

La différentielle $dP(r) \equiv dN/N_0$, où N_0 représente le nombre total de gouttes par unité de volume, s'interprète comme la probabilité élémentaire que le rayon d'une goutte appartienne à l'intervalle $[r, r + dr]$.

Quelques propriétés de la distribution de rayon.

17. Exprimer N_0 en fonction de n_0 et λ .
18. Comparer les probabilités $P(r \leq \lambda)$ et $P(r > \lambda)$ que le rayon d'une goutte choisie aléatoirement soit, respectivement, inférieur ou supérieur à λ . Interpréter ce résultat.
19. Exprimer le rayon moyen $\langle r \rangle$ des gouttes. Mettre ce résultat en perspective du précédent.

Nous définissons la grandeur différentielle suivante :

$$dM(r) = \rho_e \frac{4\pi}{3} r^3 n(r) dr$$

20. Donner sa signification physique.

21. Esquisser l'allure du graphique de la grandeur $\mu \equiv dM/dr$.

22. Préciser le rayon des gouttes dont la contribution à la masse totale (par unité de volume) est la plus importante.

23. Exprimer la masse moyenne $\langle m \rangle$ des gouttes.

24. Commenter la comparaison de $\langle m \rangle$ à la masse d'une goutte de rayon $\langle r \rangle$.

L'expression de la force obtenue à la question **15.** s'écrit sous la forme :

$$\vec{F} = -Q N_0 r_0^3 \vec{e}_y$$

où le facteur Q est indépendant de N_0 et r_0 .

25. Exprimer la force \vec{F}_D exercée par la pluie sur le pare-brise, pour la distribution de MARSHALL-PALMER.

26. Exprimer le rapport $\varphi = |F_D|/|F|$ pour un nombre total N_0 de gouttes par unité de volume fixé et pour $\langle r \rangle = r_0$.

27. Conclure sur l'effet mécanique de la pluie. Le comparer à celui correspondant au maintien en pression de l'habitacle de l'avion.

La figure 4 présente des relevés météorologiques de la distribution du rayon des gouttes.

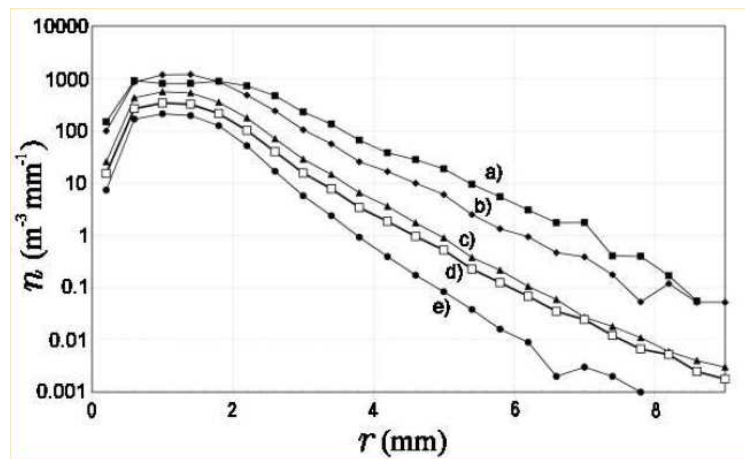


FIGURE 4 – Relevés météorologiques de la distribution du rayon des gouttes de pluie, pour cinq régimes de précipitation. On remarquera l'échelle logarithmique en ordonnée.

28. Comparer ces données à leur modélisation par la loi de MARSHALL-PALMER.

29. Pour le plus faible régime de précipitation, que l'on désignera en justifiant sa sélection, déduire de la figure 4 les valeurs (approximatives) de n_0 et de λ .

30. Dans ce même régime, donner la valeur numérique du rayon moyen $\langle r \rangle$ et celle du nombre total N_0 de gouttes par unité de volume. Commenter ce dernier résultat.

31. Parmi les relations exprimant le nombre total de gouttes N_0 par unité de volume, leur rayon moyen $\langle r \rangle$ et la force \vec{F} exercée sur le pare-brise, obtenues en s'appuyant sur la loi de MARSHALL-PALMER, quelle est celle qui souffre le moins de l'écart de cette loi aux relevés météorologiques ? Cette réponse doit être argumentée.