



1. Titrage des ions hypochlorite ClO^- présents dans l'eau d'une fosse de plongée

Afin de maintenir la qualité sanitaire de l'eau d'une fosse de plongée on y ajoute des ions hypochlorite ClO^- , il s'agit d'un oxydant puissant qui peut réagir avec des composés organiques et des micro-organismes afin de les détruire. La réglementation impose une concentration en « chlore actif » pour les piscines en France correspondant à une concentration d'ions hypochlorite comprise entre $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour étudier les propriétés chimiques de l'eau d'une fosse de plongée et déterminer sa concentration en ions hypochlorite, on effectue un prélèvement. À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'eau d'une fosse de plongée que l'on place dans un bécher de 50 mL , on ajoute $1,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions iodure en excès et $1,0 \text{ mL}$ une solution d'acide sulfurique puis on agite. Le mélange obtenu, qui prend alors une teinte orange-brun, est appelé solution S.

Les couples mis en jeu sont $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Le diiode a une coloration orange-brun en solution aqueuse, c'est la seule espèce colorée dans la solution S.

- Masses molaires de l'oxygène et du chlore : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Justifier à l'aide des observations expérimentales le caractère oxydant de l'eau de la fosse de plongée.

1.2. Écrire la demi-équation électronique associée au couple de l'hypochlorite et justifier le rôle d'oxydant de cet ion.

1.3. Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation intervenant entre les ions hypochlorite et les ions iodure.

1.4. Établir le tableau d'avancement de la réaction. Les ions iodure, $\text{I}^-(\text{aq})$, et oxoniums $\text{H}^+(\text{aq})$, sont en excès, l'eau est le solvant.

On considère dans la suite que tout le diiode dans la solution S provient de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure et que la transformation est totale. Afin de déterminer l'avancement final x_f de cette réaction, on effectue un dosage par étalonnage du diiode dans la solution S. On réalise une série de mesure d'absorbance de solutions de concentrations connues en diiode, les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

concentration en diiode (mol.L^{-1})	$2,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
absorbance A (à 475 nm)	0,016	0,041	0,10	0,22

Modèle CCYC : ©DNE Nom de famille (naissance) : (Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)	
Prénom(s) :	
N° candidat :	
Né(e) le :	
	N° d'inscription :

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

(Les numéros figurent sur la convocation.)

1.1

On effectue une mesure d'absorbance pour la solution S, on obtient $A_S = 0,017$.

1.5. Déterminer la valeur de la concentration en diiode de la solution S. En déduire la valeur de la quantité de diiode, formée lors de la réaction entre les ions hypochlorite et iode, et que la valeur de l'avancement final x_f est voisine de $4,6 \times 10^{-7}$ mol.

1.6. En déduire la valeur de la concentration en moles en ions hypochlorites ClO^- dans l'eau de la fosse de plongée. Indiquer si cette eau est conforme la législation française.

2. La pratique de l'apnée au NEMO 33

Lors de la pratique de l'apnée, le plongeur inspire au maximum de sa capacité pulmonaire lorsqu'il se trouve à la surface puis bloque sa respiration. Au cours de la descente, la pression augmente et le volume pulmonaire diminue jusqu'à ce que la rigidité du thorax ne permette plus de réduire son volume : le volume pulmonaire est alors égal au volume résiduel. Au-delà de cette profondeur, du sang est aspiré puis retenu dans la circulation pulmonaire, remplissant ainsi les poumons. Ce phénomène, appelé « *blood shift* », permet aux poumons de résister à la compression, mais il peut aussi entraîner des troubles du rythme cardiaque. La capacité maximale des poumons est d'environ 6 L. Le volume résiduel, c'est-à-dire le volume d'air contenu dans les poumons à la fin d'une expiration forcée, est d'environ 1,5 L.

Données :

- pression atmosphérique : $P_a = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$;
- valeur du champ de pesanteur : $g = 9,8 \text{ N.kg}^{-1}$;
- profondeur de NEMO 33 : $h = 35 \text{ m}$;
- la loi fondamentale de la statique des fluides reliant la différence de pression $p_A - p_B$ entre deux points A et B d'un fluide incompressible à ρ_e , g , et $z_A - z_B$; z_A et z_B étant les ordonnées des points A et B sur un axe des z orienté suivant la verticale ascendante s'écrit : $p_A - p_B = \rho_e g (z_B - z_A)$.

2.1. Décrire qualitativement comment évolue la pression lorsque le plongeur descend dans la fosse de plongée. Expliquer en quoi la loi fondamentale de la statique des fluides rend compte de cette évolution.

2.2. Énoncer la loi de Mariotte relative au produit de la pression P par le volume V d'un gaz pour une quantité de matière donnée et une température constante.

2.3. À l'aide des données, déterminer si le phénomène de « *blood shift* » risque d'apparaître lorsqu'un apnéiste, qui n'a pas expiré d'air au cours de sa plongée, atteint le fond de NEMO 33.

Le candidat est évalué sur ses capacités à concevoir et à mettre en œuvre une démarche de résolution.



PARTIE B

Bouquet final (10 points)

Dans cet exercice, on s'intéresse à différents aspects physico-chimiques d'un feu d'artifice.

La pyrotechnie, du grec « pyros » feu et « tekhnê » savoir-faire, est la technique des feux d'artifice. Elle fut inventée par les chinois, il y a plus de mille ans, et introduite en Occident grâce à Marco Polo au XIII^{ème} siècle. Lors d'un feu d'artifice, la pièce d'artifice est l'élément le plus utilisé (voir schéma en coupe figure 1). La pièce est expulsée depuis un mortier jusqu'à une centaine de mètres de haut où elle explose pour former une figure lumineuse. La poudre noire présente dans la pièce d'artifice est un mélange intervenant lors des deux étapes : la propulsion, puis la dispersion des étoiles incandescentes qui forment le feu d'artifice.

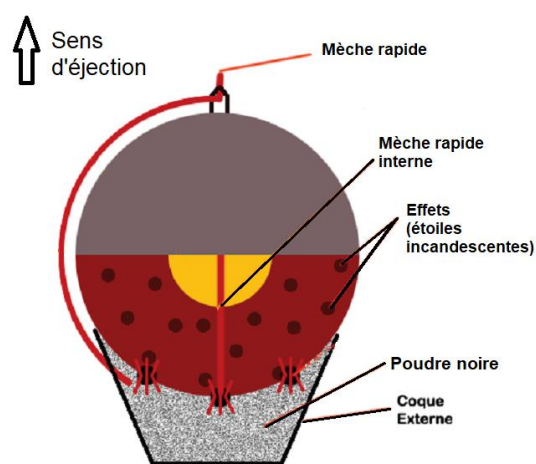


Figure 1 : Coupe d'une pièce d'artifice

Projet Scientifique Collectif « Combustion, flammes et feux d'artifice » École Polytechnique
<http://www.penangol.fr/rapports/combustion.pdf>
 Article « Feux d'artifice » du site de la société chimique de France
<http://www.societechimiquedefrance.fr/feux-d-artifice.html>

Données :

- Intensité du champ de pesanteur : $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.
- Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; K : 39,1
- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- la valeur de la célérité de la lumière c dans le vide est supposée connue par le candidat.

I. Aspect énergétique d'une pièce d'artifice lors de la phase ascensionnelle,

Dans cette partie, on modélise la pièce d'artifice par un point matériel dans le référentiel terrestre supposé galiléen. La pièce d'artifice étudiée, de masse 100 g, est tirée verticalement avec une vitesse initiale de valeur $v_0 = 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. On étudie le mouvement de son centre d'inertie G, repéré par son ordonnée y dans un repère vertical $(O, \vec{j})$ orienté vers le haut.

On choisit l'instant $t_0 = 0 \text{ s}$ lorsque le centre d'inertie G est confondu avec l'origine du repère O. On néglige toute action mécanique de l'air. On admet que la masse de la



bombe est constante lors de son mouvement ascendant.

En tenant compte des choix de modélisation précédents, un logiciel de simulation permet de représenter l'évolution temporelle de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle de pesanteur E_p de la bombe lors de son mouvement ascendant : on obtient la représentation graphique ci-dessous.

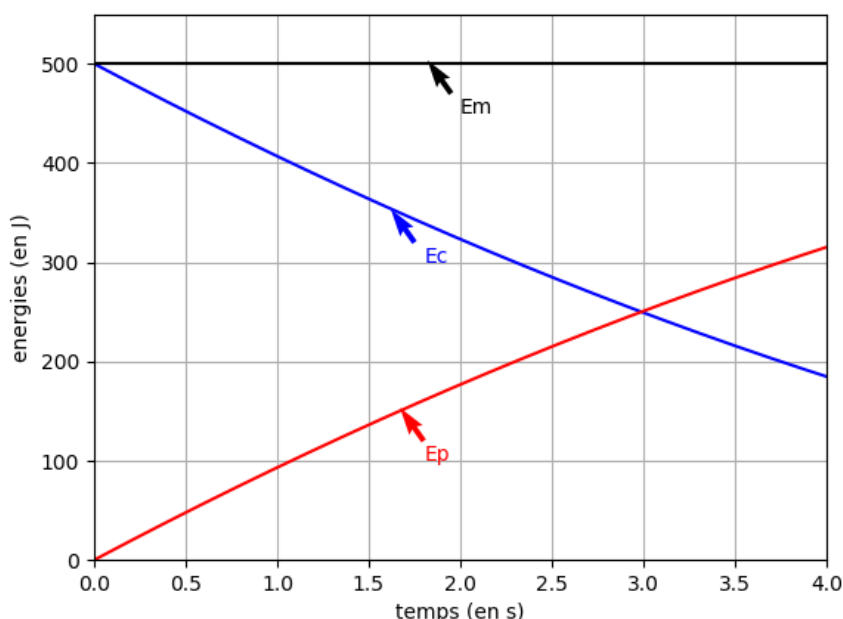


Figure 2 : Évolution des énergies cinétique et potentielle pendant l'ascension de la pièce

1. Après avoir rappelé la définition de l'énergie mécanique de la pièce d'artifice, exploiter la **figure 2** pour savoir si, dans la situation simulée, l'énergie mécanique se conserve. Commenter le résultat obtenu.
2. On suppose que la pièce explose à l'instant $t_A = 2,0$ s. Après cet instant, les évolutions de la **figure 2** ne sont plus respectées. À l'aide de la **figure 2**, déterminer la valeur de l'énergie potentielle à cet instant puis calculer l'altitude atteinte notée y_A .
3. En réalité l'altitude maximale atteinte par la pièce vaut 55 m. Commenter l'écart observé par rapport au modèle.

II. Combustion pyrotechnique

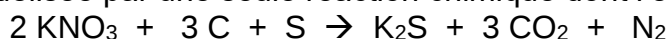
Le principe de base des feux d'artifice repose sur la combustion de la poudre noire contenant jusqu'à 75 % en masse de salpêtre de formule KNO_3 , jouant le rôle de comburant et un mélange essentiellement constitué de carbone, mais contenant également du soufre et des éléments métalliques pour la couleur (solides ioniques comportant, par exemple, des ions sodium pour le jaune ou des ions potassium pour



le violet) ou pour les effets spéciaux (métaux comme par exemple le magnésium pour des étincelles).

Source : <http://www.societechimiquedefrance.fr/feux-d-artifice.html>

Afin de simplifier cette étude, on fait l'hypothèse que la combustion de la poudre noire peut être modélisée par une seule réaction chimique dont l'équation est :



- Après avoir écrit la demi-équation électronique du couple CO_2 / C , préciser si le carbone joue le rôle d'oxydant ou de réducteur.

L'artificier prépare environ 25 g de poudre noire. Ce mélange est réalisé dans les proportions stœchiométriques de la réaction : il contient 3,20 g de carbone, du nitrate de potassium (salpêtre) de formule KNO_3 , du soufre S et des solides ioniques ou métaux en faible quantité.

- Déterminer la valeur de quantité de matière de carbone dans ce mélange.
- En déduire la masse de nitrate de potassium nécessaire pour réaliser ce mélange.
- En déduire le pourcentage massique de nitrate de potassium présent dans la poudre noire préparée et indiquer si le résultat est compatible avec la description de la poudre noire.
- Dans les conditions de la combustion étudiée, l'énergie molaire de combustion (pour la combustion d'une mole de carbone) vaut $E_{\text{mcomb}} = -208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Montrer que la valeur de l'énergie libérée par la combustion de la poudre noire préparée par l'artificier est de l'ordre de 55 kJ.
- Comparer la valeur précédente à l'énergie cinétique initiale de la bombe (voir **figure 2**) et interpréter la différence.

III. Émission lumineuse

Les feux d'artifice émettent de la lumière selon trois phénomènes : l'incandescence, l'émission atomique et l'émission moléculaire. On s'intéresse uniquement à l'émission atomique dans cette partie. Les ions des cristaux métalliques introduits sont excités thermiquement, ce qui leur permet de passer d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau d'énergie supérieur ; au cours de leur retour vers l'état fondamental, l'énergie qu'ils avaient absorbée est émise sous forme de photons d'une longueur d'onde caractéristique de l'élément correspondant. L'ion sodium est l'un de ceux qui émet le plus de lumière par ce mécanisme. On donne ci-dessous des informations concernant l'émission de lumière par le sodium.

Nom de famille (naissance) :
(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat :

N° d'inscription :



Né(e) le :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

1..1

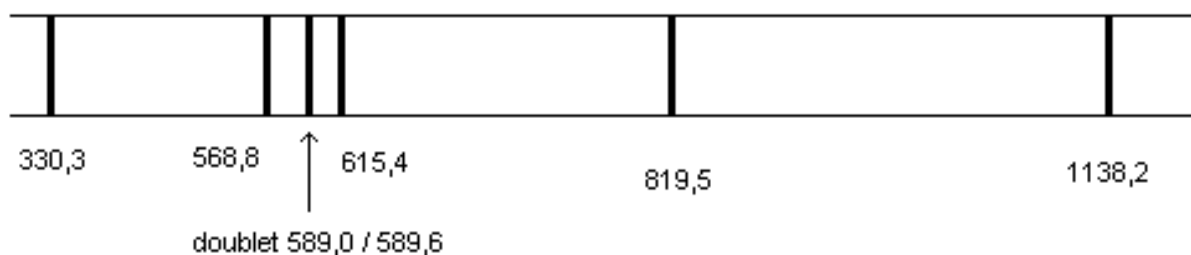


Figure 3 : Longueurs d'onde dans le vide (en nm) du spectre d'émission d'une lampe à vapeurs de sodium

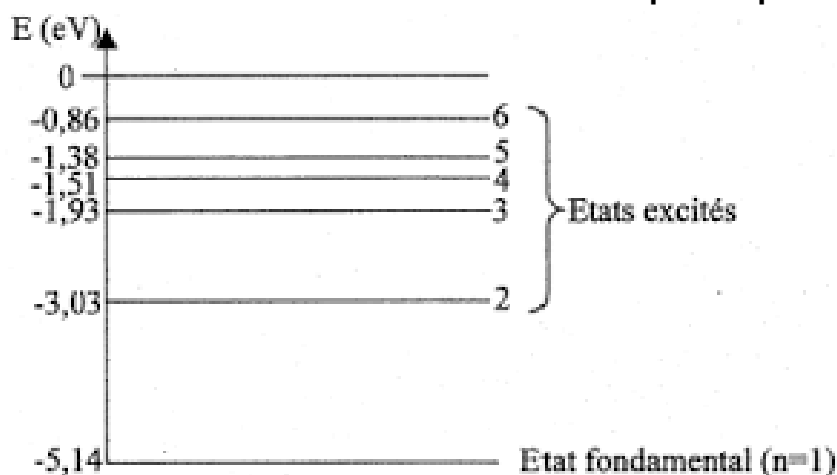


Figure 4 : Diagramme des niveaux d'énergie du sodium

10. Sur un diagramme de niveaux d'énergie d'un atome, comportant le niveau fondamental et un niveau excité d'énergie supérieure, illustrer le phénomène d'émission d'un photon.
11. Déterminer quelle transition entre niveaux d'énergie du sodium représentés **figure 4** a lieu lors de l'émission de la raie jaune du sodium, de longueur d'onde $\lambda = 589,0 \text{ nm}$ dans le vide.
L'élève est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti.