Le sujet comporte une partie relative à la physique et une partie relative à la chimie. A l'intérieur de chacune de ces parties les questions sont largement indépendantes les unes des autres.

PHYSIQUE

A - Thermodynamique :

Donnée :
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

I] Détente de Joule Gay-Lussac

On considère deux réservoirs identiques aux parois rigides et parfaitement calorifugées ; ils communiquent par un tube à robinet. On note V_o le volume d'un des réservoirs.

A l'état initial, le compartiment A contient une mole de gaz parfait monoatomique à la température T_o et le compartiment B est vide. $V_o = 12$ L ; $T_o = 300$ K. La pression initiale est notée P_o.

On ouvre le robinet, le gaz se répartit dans les deux réservoirs et atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique. On note T_{f1} la température finale du gaz et P_{f1} sa pression finale.

1. Énergie
   1.a. Définir l'énergie interne.
   1.b. Enoncer le premier principe de la thermodynamique.
   1.c. Déterminer la variation de l'énergie interne ΔU_1, le travail des forces de pression W_1 et le transfert thermique Q_1 du gaz qui subit la détente de Joule-Gay Lussac.

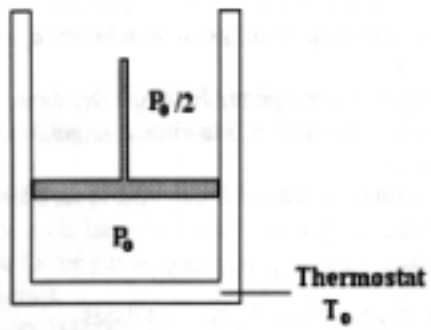
2. Gaz parfait monoatomique
   2.a. Définir un gaz parfait monoatomique.
   2.b. Définir la capacité thermique isochore molaire, notée C_{vm}, d'un gaz parfait monoatomique.
   2.c. Déterminer P_o, T_{f1} et P_{f1} en fonction des données du problème et effectuer les applications numériques.

3. Entropie
   3.a. Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz lors de cette détente.
   3.b. Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{c1} et l'entropie échangée S_{e1} lors de cette détente.
   3.c. Le résultat précédent est-il conforme au deuxième principe de la thermodynamique ? Justifier votre réponse.

II] Détente dans un cylindre muni d'un piston.

On considère maintenant une mole de ce même gaz monoatomique enfermée dans un cylindre vertical, muni d'un piston de masse négligeable et coulissant sans frottement (schéma ci-après). Les parois du cylindre et le piston sont diathermes (perméables à la chaleur).

L'ensemble du dispositif se trouve au contact d'un thermostat à la température T_o (300K).



Le volume initial du gaz est égal à V_0 (12L) et sa pression initiale est égale à P_0 (*identique à celle de la question I*). Le piston est initialement bloqué par l'opérateur.

La pression de l'atmosphère extérieure est maintenue à $P_0/2$ pendant toute l'expérience.

1. L'opérateur relâche d'abord brutalement le piston.

1.a. Caractériser cette transformation.

1.b. Déterminer l'état final T_{f2}, V_{f2} et P_{f2} en fonction des données.

1.c. Déterminer la variation de l'énergie interne ΔU_2, le travail des forces de pression W_2 et le transfert thermique Q_2. Effectuer les applications numériques.

1.d. Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_2 du gaz lors de cette détente.

1.e. Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{c2} et l'entropie échangée S_{e2} par le gaz lors de cette détente.

2. Partant du même état initial, l'opérateur relâche à présent très lentement le piston.

2.a. Caractériser cette transformation.

2.b. Déterminer la variation de l'énergie interne ΔU_3, le travail des forces de pression W_3 et le transfert thermique Q_3. Effectuer les applications numériques.

2.c. Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_3 du gaz lors de cette détente.

2.d. Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{c3} et l'entropie échangée S_{e3} par le gaz lors de cette détente.

III] Comparaison

1. En comparant les résultats de ces trois détentes, mettre en évidence les principales propriétés de l'énergie interne, du travail des forces de pression et du transfert thermique.

2. En comparant les résultats de ces trois détentes, mettre en évidence les principales propriétés de l'entropie, de l'entropie créée et de l'entropie échangée.

B – Mécanique

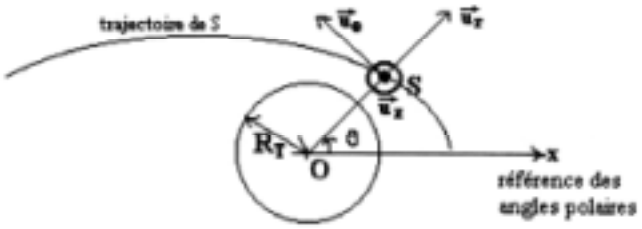
Données :

Masse de la Terre : $M_T = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg
Rayon de la Terre : $R_T = 6{,}37 \times 10^{6}$ m
Vitesse angulaire de rotation de la Terre autour de l'axe des pôles : $\Omega_T = 7{,}29 \times 10^{-5}$ rad.s^{-1}
Durée de l'année terrestre : 365,25 jours
Constante de gravitation universelle : $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ m^3.kg^{-1}.s^{-2}
Masse du satellite SPOT 1 : m = 1830 kg

Tournez la page S.V.P.

I] Mouvement d'un satellite dans le champ de gravitation terrestre

Un satellite artificiel, **S**, assimilable à point matériel de masse *m*, est soumis uniquement à la force gravitationnelle de la Terre.
La Terre est considérée comme un corps rigoureusement sphérique et homogène, de rayon R_T, de masse M_T et de centre O. La Terre tourne sur elle-même, autour de sa ligne des pôles, à la vitesse angulaire Ω_T.
On ne considère pas son mouvement de révolution autour du Soleil.
Dans la suite, on travaillera dans le référentiel géocentrique **R** et on utilisera la base cylindrique, où le plan polaire est confondu avec le plan de la trajectoire du satellite.
$\vec{u}_r$ et $\vec{u}_\theta$ sont respectivement le vecteur unitaire radial et le vecteur unitaire orthoradial.
On désigne par $\vec{r}(t)=\overrightarrow{OS}$, le vecteur position du satellite et par $\vec{v}(t)=d\vec{r}/dt$ son vecteur vitesse.



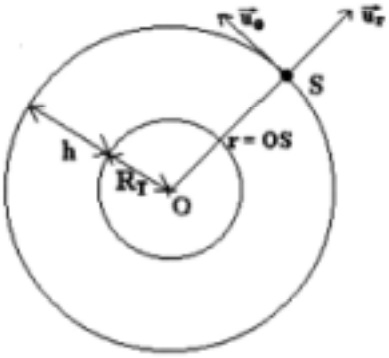
1. Qu'est-ce qu'un référentiel galiléen ? Le référentiel **R** peut-il être considéré comme galiléen ?

2. Donner l'expression vectorielle du champ de forces $\vec{f}(r)$ auquel est soumis le satellite. S'agit-il d'un champ de forces centrales ? Justifier votre réponse.

3. Montrer que la force $\vec{f}$ qui s'exerce sur le satellite **S** dérive d'une énergie potentielle de gravitation E_p. Établir l'expression de cette énergie potentielle en la prenant par convention nulle à l'infini. Justifier physiquement le fait que l'énergie potentielle de gravitation soit négative quelle que soit la distance r, finie.

II] Satellite en orbite circulaire dans le champ de gravitation terrestre

On considère dans toute la suite que le satellite **S** décrit une orbite circulaire à l'altitude h.



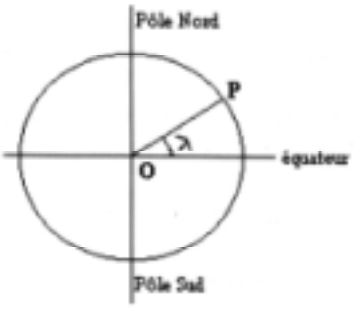
1. Montrer que la trajectoire circulaire implique un mouvement uniforme.

2. Exprimer la vitesse v et la période T de ce satellite en fonction de G, M_T, R_T et h.

3. Application numérique : déterminer l'altitude h qu'il faut atteindre pour obtenir la période de rotation de 101 minutes de SPOT 1. Quelle est alors la vitesse du satellite ? Comparer cette vitesse à la vitesse de libération terrestre.

4. Exprimer l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie mécanique du satellite dans le référentiel géocentrique en fonction de m et de v. Quelle relation simple existe-t-il entre E_m et E_c ?

5. Le satellite **S** a été lancé à partir d'une base terrestre située à la latitude λ (la latitude λ d'un point P de la surface de la Terre est l'angle formé par le segment OP avec sa projection sur le plan équatorial).
Exprimer l'énergie mécanique E_{sol} de **S** dans le référentiel **R** avant son lancement.



6. Dans cette question, on ne tient pas compte des frottements dans l'atmosphère, pas plus que de l'énergie dépensée pour propulser la fusée porteuse, hors satellite.

6.a Le satellite a été lancé à partir d'une base terrestre située au voisinage de l'équateur (Kourou [Guyane]). Déterminer l'énergie minimale, W_o, qu'il a fallu dépenser pour le placer sur orbite. Faire l'application numérique pour le satellite SPOT 1.

6.b Le satellite a été lancé depuis Cap Canaveral [Floride] (λ = 28° **N**).Déterminer l'énergie minimale, W_λ, qu'il a fallu dépenser pour le placer sur orbite. Faire l'application numérique pour le satellite SPOT 1.

6.c Est-il, sur le plan énergétique, préférable d'effectuer les lancements depuis la base de Kourou ou du Cap Canaveral ?

CHIMIE

A PROPOS DE L'IODE ET DE SES COMPOSES

PARTIE A : Etude structurale

1. Le numéro atomique de l'élément iode est Z = 53.

1.a Quelle est la configuration électronique d'un atome d'iode dans son état fondamental ?

1.b Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence et d'électrons de cœur ? Pourquoi distingue-t-on ces deux types d'électrons ?

1.c Donner le schéma de Lewis de l'atome d'iode.

2. Expérimentalement, on mesure l'énergie de première ionisation des halogènes :
fluor F (Z = 9), chlore Cl (Z = 17), brome Br (Z = 35), et iode I.
On trouve les valeurs suivantes : 10,8 eV, 11,8 eV, 13,0 eV et 17,4 eV.

2.a Définir l'énergie de première ionisation d'un élément.

2.b Attribuer aux halogènes chacune de ces différentes valeurs d'énergie d'ionisation. Justifier.

Tournez la page S.V.P.

3. Le difluor F_2 oxyde le dichlore Cl_2 en ClF_3 alors que le dichlore oxyde le diiode I_2 en ICl_3.

3.a Ce résultat est-il prévisible ? Justifier.

3.b Ecrire l'équation de la réaction de formation de ICl_3.

3.c Que peut-on prévoir comme produit de réaction entre le dibrome et le diiode ?

4 Structures de la molécule de ICl_3 et des ions dérivés

4.a Représenter le schéma de Lewis de la molécule ICl_3 et prévoir sa géométrie. Que dire des angles de valence de cette molécule ?

4.b La molécule ICl_3 est-elle polaire ? Justifier votre réponse.

4.c Déterminer le schéma de Lewis et la géométrie des deux ions suivants : $FICl_3^-$ d'atome central I et I_3^-.

4.d Représenter les formes mésomères de l'ion iodate IO_3^- d'atome central I sachant que pour l'atome d'oxygène Z = 8, ainsi que son hybride de résonance .

PARTIE B : Solubilité du diiode dans différents solvants

1. Sous quel état physique trouve-t-on le diiode pur au laboratoire à 25°C ?
Après avoir rappelé la définition de la solubilité, dire pourquoi la solubilité du diiode dans l'eau est faible. ($s_{aq} = 1{,}36 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} à 25°C).

2. La solution aqueuse de diiode étant colorée, cela permet d'utiliser la spectrophotométrie pour connaître la concentration en diiode d'une solution.
On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de diiode placée dans une cuve d'épaisseur ℓ : $A = \varepsilon_{I_2(\lambda)} . \ell . [I_2]$, expression dans laquelle $\varepsilon_{I_2(\lambda)}$ est le coefficient d'extinction molaire du diiode à la longueur d'onde λ.

2.a Préciser la couleur de cette solution aqueuse.

2.b Comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail λ afin de vérifier la loi de Beer-Lambert ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer cette longueur d'onde ?

2.c Quel est le lien entre cette longueur d'onde λ et la couleur de la solution de diiode ?

2.d On dispose d'une solution mère de diiode de concentration $c_0 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}. Expliquez comment préparer un volume V = 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration $c = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} à partir de la solution mère (On précisera les volumes prélevés et la verrerie utilisée).

2.e A la longueur d'onde λ = 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode ainsi réalisées. On obtient les résultats suivants :

$[I_2]$ en mol.L^{-1}	$0{,}5 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$1{,}5 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$
A	0,65	1,25	1,80	2,45

La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier votre réponse.

2.f Les mesures d'absorbance sont moins précises lorsqu'elles sont supérieures à 1,2. Qu'aurait-on pu faire pour augmenter la précision des mesures sachant que les solutions sont déjà très diluées ?

3. On réalise, à 25°C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase organique constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $[I_2]_{CCl_4} = 7{,}40 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage.

Pour cela, on dose un volume $V_0 = 100{,}0$ mL de la solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1{,}24 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On observe l'équivalence pour un volume de solution de thiosulfate de sodium versé $V_E = 13{,}7$ mL.

3.a. Préciser la couleur de la solution de diiode dans le tétrachlorométhane. La mesure de l'absorbance de cette solution s'est-elle faite à la même longueur d'onde qu'à la question 2.e précédente ? Justifier votre réponse.

3.b Comment repère-t-on l'équivalence dans le dosage de la phase aqueuse ?

3.c Calculer la concentration $[I_2]_{H_2O}$ de diiode dans la phase aqueuse.

3.d En déduire la valeur du coefficient de partage, à 25°C, du diiode $K_p(I_2) = [I_2]_{H_2O} / [I_2]_{CCl_4}$, puis celle de la solubilité s_{org} du diiode dans le tétrachlorométhane à 25 °C. Conclusion ?

3.e Aurait-on pu déterminer la concentration du diiode dans CCl_4 par le même dosage que celui décrit précédemment ? Justifier votre réponse.

PARTIE C : Etude cinétique de la synthèse du diiode suivie par spectrophotométrie

1. On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse.
Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée.

Données : $E°(I_{2aq}/I^-) = 0{,}62$ V et $E°(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 2{,}01$ V.
On prendra $(RT/F) \ln(x) = 0{,}06 \lg(x)$.

1.a Ecrire l'équation de la réaction étudiée.

1.b Exprimer puis calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

2. Des études expérimentales montrent que la vitesse de cette réaction dépend uniquement de la concentration en ions I^- et $S_2O_8^{2-}$.
Ainsi la vitesse de la réaction s'écrit : $v = - d[S_2O_8^{2-}] / dt = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$.
Cette réaction est étudiée à température ambiante.
A l'instant t = 0, on mélange un volume $V_1 = 15{,}0$ mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium de concentration $C_1 = 6{,}25 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 = 25{,}0$ mL de solution d'iodure de potassium de concentration $C_2 = 0{,}250$ mol.L^{-1}.

Tournez la page S.V.P.

2.a Soient C_0 la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ et C celle de I^- dans le mélange. Qu'observe-t'on ? Simplifier alors la loi de vitesse en introduisant k', la constante de vitesse apparente.

2.b Ecrire le bilan de matière en concentration en notant ξ l'avancement volumique de la réaction en $mol.L^{-1}$.
A un instant de date t, exprimer $[S_2O_8^{2-}]_t$ en fonction de $[I_2]_t$.

2.c A partir de la loi de vitesse obtenue et sachant que $\beta = 1$, établir la loi cinétique en $[S_2O_8^{2-}]_t$.
Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier la valeur $\beta = 1$?

3. Des mesures de l'absorbance de la solution en fonction du temps (*dans les mêmes conditions expérimentales que dans la partie B*) ont permis d'obtenir le tableau de résultats suivant :

t en min	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

3.a. Montrer que ces résultats sont en accord avec $\beta = 1$.

3.b Calculer la constante apparente de vitesse.

3.c En déduire la constante de vitesse si l'on suppose que $\alpha = 1$.

PARTIE D : Quelques composés iodés en chimie organique

Soit la séquence réactionnelle suivante :

(1) A ($C_xH_yO_z$) $\xrightarrow[\text{2. } I_2 \text{ en excès}]{\text{1. } HO^-}$ B + C (qui précipite)

(2) A $\xrightarrow{NaBH_4}$ D ($C_4H_{10}O$) $\xrightarrow[\text{Chauffage}]{\text{milieu acide } H^+}$ E $\xrightarrow{\text{I-Cl}}$ F

1.a Des études de spectrométrie de masse ont permis de déterminer la masse molaire du composé A : $M = 72,0\ g.mol^{-1}$.
Ses pourcentages massiques en carbone et en hydrogène sont respectivement 66,7% et 11,1%.
Déterminer la formule brute de A sachant que $M_C = 12,0\ g.mol^{-1}$, $M_H = 1,0\ g.mol^{-1}$ et $M_O = 16,0\ g.mol^{-1}$.

1.b Le spectre RMN de A présente les signaux suivants :

- $\delta = 1,2$ ppm, triplet, intégration 3H
- $\delta = 2,2$ ppm, singulet, intégration 3H
- $\delta = 2,5$ ppm, quadruplet, intégration 2H

Attribuer les signaux de RMN aux différents groupes de protons de A. Proposer une formule développée pour A et nommer A.

Données : Déplacements chimiques (en ppm) de quelques protons caractéristiques (en gras) :

δ en ppm	0	0,8 à 1,5	5,2 à 5,7	2,5 à 3,1	1,0 à 5,5
	$(CH_3)_4Si$	R-**CH_3**	R_2C=CHR'	R-C≡C-**H**	R-**OH**

δ en ppm	2,0 à 2,6	5,0 à 8,5	7,8 à 8,2	2,0 à 2,5	6,0 à 9,5
	R-C(=O)-**CH_3**	R-NH-C(=O)-R'	**H**-C(=O)-NR_2	Ar-**CH_3**	Ar-**H**

1.c Ecrire l'équation de la réaction (1) et trouver les composés B et C. Nommer le composé C qui précipite. Quel est le nom du test caractérisé par cette réaction ? Que met-il en évidence ?

2.a Quelle est la nature du réactif $NaBH_4$? Nommer ce réactif. Ecrire la formule développée du composé D obtenu. Ce composé D présente un atome de carbone asymétrique. Dessiner la configuration (S) de D en représentation de Cram.

2.b Quelle est la nature de la réaction qui forme E ? Ecrire le mécanisme de formation de l'isomère prépondérant E. Quel est l'isomère E' formé en même temps que E. Pourquoi E est-il prépondérant ? Comment qualifie-t-on alors cette réaction ?

2.c Comment est polarisée la liaison I-Cl ? Quelle est la nature de la réaction qui forme F ? Le composé F présente deux atomes de carbone asymétriques. Représenter les différents stéréoisomères de F. Ecrire le mécanisme de formation de F. La réaction de formation de F est-elle stéréosélective? Justifier votre réponse.