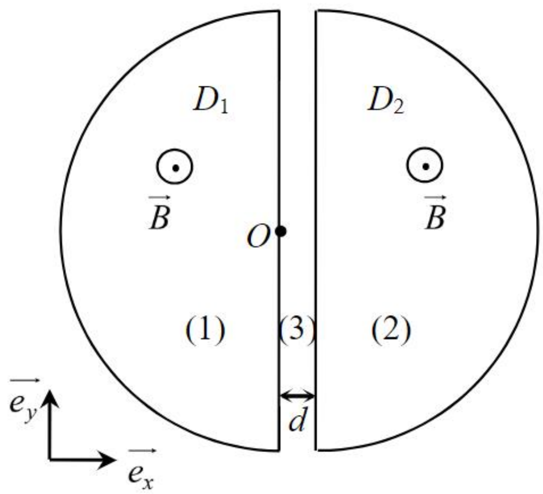
DS N°7 Oxydoréduction – Particules chargées

Exercice n°1 : Cyclotron de LAWRENCE

Le cyclotron est un accélérateur de particules inventé en 1930 par Ernest LAWRENCE, et ayant permis la découverte de nouveaux noyaux. Il est formé de deux enceintes demi-cylindriques D_1 ($région\ (1)$) et D_2 ($région(2)$), appelées *dees* en anglais, dans lesquelles règne un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B\vec{e_z}$.

Entre ces deux *dees*, une bande étroite de largeur d ($région\ (3)$) est plongée dans un champ électrique alternatif $\vec{E}$ selon $\vec{e_x}$ de norme constante E, mais qui change de sens.



E. LAWRENCE examinant un cyclotron dans son laboratoire de Berkeley en 1935

On introduit au point $O\ (0, 0, 0)$ un électrons de charge $-e$, sans vitesse initiale.

Partie 1 : Mouvement dans un champ électrostatique (région 3) 8 pts

1) Rappeler le lien entre le potentiel électrique V et le champ électrique $\vec{E}$. ***1 pts***

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$$

2) Montrer en intégrant la relation que : $U_{D_1D_2} = V_{D_1} - V_{D_2} = d\ E$. **2 pts**

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V) \Leftrightarrow \vec{E} = -\frac{dV}{dx}\vec{e_x}$$

$$\int_{V_{D_1}}^{V_{D_2}} dV = -\int_0^d E dx \Leftrightarrow U_{D_1D_2} = V_{D_1} - V_{D_2} = d\ E$$

3) Dans quelle sens doit être le champ électrique pour accélérer l'électron en direction de la $région\ (2)$? En déduire le signe de la tension $U_{D_1D_2}$ à appliquer entre les Dees. ***2 pts***

Le sens du champ électrique doit être opposé à $\overrightarrow{e_x}$ pour accélérer l'électron vers la région (2).

On en déduit que $U_{D_1D_2} = V_{D_1} - V_{D_2} < 0$.

4) Quelle est alors la nature du mouvement de l'électron dans la $région\ (3)$? ***1 pts***

L'électron est en mouvement rectiligne uniformément accéléré.

5) En négligeant toute autre force que la force de Lorentz électrique, montrer par le **TEC** que la vitesse $\overrightarrow{v_1} = v_1\overrightarrow{e_x}$ de la particule lorsqu'elle pénètre dans la $région\ (2)$ s'exprime : ***2 pts***

$$v_1 = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

$$\Delta_{D_1D_2}Ec = Ec_{D_2} - Ec_{D_2} = W_{D_1D_2}(\vec{f}_{LE})$$

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = \vec{f}_{LE} \bullet \overrightarrow{D_1D_2}$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Parcours Bleu

<u>Partie 2 : Mouvement dans un champ magnétostatique (région 2)</u> 7 pts

On rappelle les expressions de la vitesse et l'accélération en coordonnées cylindrique :

$$\vec{v} = \dot{r}\overrightarrow{e_r} + r\dot{\theta}\,\overrightarrow{e_\theta} + \dot{z}\overrightarrow{e_z} \quad et \quad \vec{a} = \left(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2\right)\overrightarrow{e_r} + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta})\,\overrightarrow{e_\theta} + \ddot{z}\overrightarrow{e_z}$$

6) Montrer, en projettant le **PFD** selon une direction choisie, que le mouvement est plan. ***2 pts***

$$(m\vec{a} = \vec{f}_{LM}) \bullet \overrightarrow{e_z}$$

$$m\ddot{z} = -e\vec{v} \wedge B\overrightarrow{e_z} \bullet \overrightarrow{e_z} = 0$$

$$\dot{z} = cste = 0 \text{ (} Conditions\ initiales\ du\ mouvement\ \ \overrightarrow{v_1} \bullet \overrightarrow{e_z} = 0 \text{)}$$

$$z = cste'$$

7) Montrer, en appliquant le **TPC,** que le mouvement de la particule dans la $région\ (2)$ est uniforme. ***1,5 pts***

$$\frac{dEc}{dt} = P(\vec{f}_{LM}) = 0$$

$$Ec = cste \Rightarrow v = cste'$$

On suppose par ailleurs que le mouvement est circulaire.

8) Montrer que les expressions de la vitesse et l'accélération se simplifient : ***1,5 pts***

$$\vec{v} = v\overrightarrow{e_\theta}, \quad avec\ v = \|\vec{v}\| = R\dot{\theta} \quad et \quad \vec{a} = -\frac{v^2}{R}\overrightarrow{e_r}$$

$$\vec{v} = \dot{r}\overrightarrow{e_r} + r\dot{\theta}\,\overrightarrow{e_\theta} + \dot{z}\overrightarrow{e_z} = R\dot{\theta}\,\overrightarrow{e_\theta} = v\overrightarrow{e_\theta}$$

Car le mouvement est plan et circulaire.

$$\vec{a} = \left(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2\right)\overrightarrow{e_r} + \left(2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta}\right)\overrightarrow{e_\theta} + \ddot{z}\overrightarrow{e_z} = -R\dot{\theta}^2\overrightarrow{e_r} = -\frac{v^2}{R}\overrightarrow{e_r}$$

Car le mouvement est plan, circulaire et uniforme.

9) En déduire l'expression du rayon R en fonction de la vitesse initiale v_1, puis en fonction de $e, U, m\ et\ B$ **2** ***pts***

En appliquant le PDF projeté sur le vecteur $\overrightarrow{e_r}$:

$$-m\frac{v^2}{R} = -eB$$

$$R = \frac{mv}{eB}$$

Et comme le mouvement est uniforme : $v = v_1$

$$R = \frac{mv_1}{eB} = \frac{m}{eB}\sqrt{\frac{2eU}{m}} = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2U}{em}}$$

Parcours Rouge

<u>Partie 2 : Mouvement dans un champ magnétostatique (région 2)</u> 10 pts

6bis) Établir les équations du mouvement de la particule en coordonnées cartésiennes. ***2 pts***

$$\begin{cases} m\ddot{x} = -e\dot{y}B \\ m\ddot{y} = e\dot{x}B \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases}$$

7bis) En déduire que le mouvement de la particule est plan. ***1 pts***

$$\dot{z} = cste = 0\ (\ Conditions\ initiales\ du\ mouvement\ \ \overrightarrow{v_1}\bullet\overrightarrow{e_z} = 0\ )$$

$$z = cste'$$

Pour toute la suite, on se place uniquement dans le plan de la trajectoire et on introduit deux variables complexes de position et de vitesse, $\boldsymbol{X = x + iy}$ *et* $\boldsymbol{V = \frac{dX}{dt} = v_x + iv_y}$ *.*

8bis) Montrer que $\boldsymbol{V}$ est solution de l'équation différentielle : $\boldsymbol{\frac{dV}{dt} - i\omega_c V = 0}$, $\quad avec\ \boldsymbol{\omega_c = \frac{eB}{m}}$ la pulsation cyclotron. ***2,5 pts***

$$\begin{cases} m\dot{v}_x = -ev_yB & (L_1) \\ m\dot{v}_y = ev_xB & (L_2) \\ m\ddot{z} = 0 & \end{cases}$$

$$(L_1) + i(L_2) : \ m\dot{v}_x + im\dot{v}_y = -ev_yB + iev_xB$$

$$m\frac{dV}{dt} = ieBV$$

$$\frac{dV}{dt} - i\omega_c V = 0, \qquad \omega_c = \frac{eB}{m}$$

9bis) En déduire les expressions de $\boldsymbol{V}$ puis de $\boldsymbol{X}$ en fixant l'origine des temps et des abscisses à l'entrée de l'électron dans la région 2. ***2,5 pts***

$$V = V_0 e^{i\omega_c t}$$

En fixant l'origine des temps à l'entrée dans la région 2 :

$$V(t=0) = v_1$$

$$V(t) = v_1 e^{i\omega_c t}$$

Par intégration, il vient :

$$X(t) = \frac{-iv_1}{\omega_c} e^{i\omega_c t} + X_0$$

$$X(t=0) = 0 \Leftrightarrow X_0 = \frac{iv_1}{\omega_c}$$

$$X(t) = \frac{iv_1}{\omega_c}\left(1 - e^{i\omega_c t}\right)$$

10bis) Déterminer les coordonnées $\boldsymbol{x(t)}$ et $\boldsymbol{y(t)}$ de l'électron, et montrer qu'elles vérifient l'équation d'un cercle de rayon $\boldsymbol{R}$. Exprimer $\boldsymbol{R}$ en fonction de la vitesse initiale $\boldsymbol{v_1}$, puis en fonction de $\boldsymbol{e, U, m}\ et\ \boldsymbol{B}$. ***2 pts***

$$x(t) = Re\big(X(t)\big) = Re\left(\frac{iv_1}{\omega_c}\big(1 - (cos(\omega_c t) + i \times sin(\omega_c t))\big)\right) = -\frac{v_1}{\omega_c} sin(\omega_c t)$$

$$y(t) = Im\big(X(t)\big) = \frac{v_1}{\omega_c}\big(1 - cos(\omega_c t)\big) = \frac{v_1}{\omega_c} - \frac{v_1}{\omega_c} cos(\omega_c t)$$

Calculons $x^2+(y-\frac{v_1}{\omega_c})^2$:

$$x^2+\left(y-\frac{v_1}{\omega_c}\right)^2=\left(\frac{v_1}{\omega_c}\right)^2 sin^2(\omega_c t)+\left(\frac{v_1}{\omega_c}\right)^2 cos^2(\omega_c t)=\left(\frac{v_1}{\omega_c}\right)^2$$

Il s'agit d'une équation de cercle de rayon :

$$R=\frac{v_1}{\omega_c}=\frac{mv_1}{eB}=\frac{1}{B}\sqrt{\frac{2U}{em}}$$

<u>Partie 3 : Energie maximale de l'électron (BONUS)</u> *7 pts*

*Pendant que l'électron était dans la région **(2)**, le signe de la tension $U_{D_1D_2}$ a changé mais la norme est identique.*

11) Quelle est la nature du mouvement de l'électron dans la région **(3),** avant qu'il ne pénètre dans la région **(1)** ? Calculer la vitesse v_2 de l'électron lorsqu'il pénètre dans la région **(1).** ***1 pts***

Dans la région (3), le mouvement de la particule est à nouveau rectiligne uniformément accéléré. Pour connaître la vitesse v_2 on applique le théorème de l'énergie cinétique entre l'entrée et la sortie de la particule dans la région (3) :

$\frac{1}{2}m_1v_2^2-\frac{1}{2}m_1v_1^2=qEd$ d'où $\boxed{v_2=\sqrt{\frac{4qEd}{m}}}$.

*L'électron est à nouveau déviée dans la zone **(1).***

12) Exprimer la durée d'un passage dans la région **(1)**. Montrer que cette durée est indépendante de la vitesse de l'électron et s'exprime : $\tau_1=\frac{\pi}{\omega_c}=\frac{\pi m}{eB}$. **1,5 *pts***

La période du mouvement circulaire uniforme est : $T_c=\frac{2\pi R}{v}=\frac{2\pi m}{qB}$. La durée d'un demi-tour est donc indépendante de la vitesse de la particule : elle est égale à $\boxed{\tau=\frac{T_c}{2}=\frac{\pi m}{qB}}$ et reste constante au cours du mouvement : en la mesurant, on peut donc remonter au rapport $\frac{q}{m}=\frac{\pi}{\tau B}$.

La durée de passage dans la région (2) est identique $\tau_2=\tau_1$.

13) En déduire la fréquence de la tension alternative $U_{D_1D_2}$ nécessaire pour accélérer l'électron à chacun de ses passages entre les dees, en négligeant le temps de passage dans la région **(3). *1,5 pts***

Pour qu'il y ait accélération à chaque demi-tour, le vecteur E doit changer de sens à chaque passage de la particule. Il faut donc que la fréquence de la tension alternative appliquée dans la région (3) soit la fréquence de rotation des particules : $\boxed{f_c=\frac{1}{T_c}=\frac{qB}{2\pi m}}$ (fréquence cyclotron).

14) Après $\boldsymbol{n}$ passages dans la région **(3)**, quelle est la vitesse $\boldsymbol{v_n}$ de la particule ? ***1 pts***

À chaque passage dans la région (3), l'énergie cinétique de la particule augmente de la quantité $W = qEd$, de sorte qu'après n passages : $\frac{1}{2}mv_n^2 = n \times W$, donc $\boxed{v_n = \sqrt{\frac{2nqEd}{m}}}$.

Un cyclotron a un diamètre maximal utile de $\boldsymbol{D = 52\ cm}$.

15) Calculer, en ***joules*** puis en ***MeV***, l'énergie cinétique maximale de l'électron (de masse $\boldsymbol{m}$) accélérés par ce cyclotron lorsque la fréquence de l'oscillateur électrique qui accélère les particules entre chaque dee est de $\boldsymbol{f_c = 12\ MHz}$. Quelle est alors la valeur du champ magnétique ? ***2 pts***

$$v_{max} = R_{max}\omega_c = 2\pi R_{max} f_c$$

$$Ec_{max} = \frac{1}{2}m{v_{max}}^2 = \frac{1}{2}m(2\pi R_{max} f_c)^2$$

AN :

$$Ec_{max} = 1,7 \times 10^{-16} J = 1,1\ keV$$

$$B = \frac{2\pi m f_c}{e} = 0,4\ mT$$

Données : $1\ eV = 1,6 \times 10^{-19}\ J$ $\quad m_p = 9,1 \times 10^{-31}\ kg$.

Exercice 2 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel *8 pts*

1 pts

1 Si la solution était acidifiée avant l'ajout d'ions iodure, alors la réaction entre Cl^- et ClO^- écrite dans l'énoncé aurait lieu immédiatement, ce qui fausserait évidemment le résultat du titrage.

2 Le première étape a lieu en milieu basique.

2.5 pts

$$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$$
$$2I^- = I_2 + 2e^-$$
$$ClO^- + 2I^- + 2H^+ = Cl^- + I_2 + H_2O$$
$$ClO^- + 2I^- + \underbrace{2H^+ + 2HO^-} = Cl^- + I_2 + H_2O + 2HO^-$$
$$ClO^- + 2I^- + \cancel{2}H_2O = Cl^- + I_2 + \cancel{H_2O} + 2HO^-$$
$$ClO^- + 2I^- + H_2O = Cl^- + I_2 + 2HO^-$$

> ***Rappel de méthode :*** *pour équilibrer une équation redox en milieu basique, on commence par l'équilibrer « comme d'habitude » avec des H^+ ; puis on ajoute de part et d'autre de l'équation autant de HO^- qu'il n'apparaît de H^+ ; et enfin on simplifie les H_2O qui apparaissent des deux côtés.*

La règle du gamma montre le caractère quasi-total de la transformation.

L'énoncé indique que les ions iodure sont introduits en excès, ce que l'on peut vérifier. Compte tenu des nombres stoëchiométriques, on en déduit que la quantité de matière de I_2 formée est égale à la quantité de matière initiale de ClO^- que l'on cherche, notée n_0.

3 L'équation de titrage s'écrit

1 pts

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

2 pts

4 À l'équivalence,

$$\frac{n_0}{1} = \frac{c_2 V_E}{2} \quad \text{soit} \quad \boxed{n_0 = \frac{c_2 V_E}{2} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{mol}.}$$

5 La concentration c_0 en ions hypochlorite dans la solution S_0 vaut donc

$$c_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0{,}15\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

d'où on déduit la concentration C de la solution commerciale

1.5 pts

$$\boxed{C = 10\,c_0 = 1{,}5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.}$$

Pour déterminer le degré chlorométrique on raisonne sur 1 L de solution commerciale, qui contient $n = 1{,}5$ mol d'ions ClO^- et autant de Cl^-. La réaction de médiamutation dont l'équation est donnée formerait alors 1,5 mol de dichlore. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, cela correspond à un volume

$$V = \frac{nRT}{P} = 34 \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3 = 34\,\text{L},$$

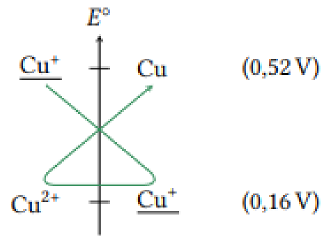
ce qui indique que **l'eau de Javel étudiée titre à 34°Chl**, un peu moins que ce qu'indique l'étiquette ... ce qui est possible compte tenu du vieillissement.

<u>Exercice 3 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation</u> *7 pts*

2 pts

1 On le constate à partir de la règle du gamma : on a **dismutation** de Cu^+ selon la réaction

$$2\,Cu^+ = Cu^{2+} + Cu\,.$$



1.5 pts

2 CuI n'est pas une molécule mais un solide, on ne peut donc pas raisonner sur une formule de Lewis qui n'aurait pas de sens. On sait néanmoins que l'ion stable formé par l'iode est l'ion iodure I^-, d'où une réaction de dissolution du précipité qui s'écrit

$$CuI_{(s)} = Cu^+ + I^-$$

par conservation de la charge, ce qui permet d'en déduire que le cuivre est au NO +I dans le précipité. Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion I^-, et s'écrivent

$$CuI + e^- = Cu + I^- \qquad \text{et} \qquad Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI\,.$$

2.5 pts

3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0{,}06 \log \frac{1}{[I^-]} \qquad \text{et} \qquad E = E_4^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^{2+}]\,[I^-]}{1}\,.$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (écrire la loi de Nernst n'aurait sinon aucun sens), la concentration $[I^-]$ peut être reliée au produit de solubilité,

$$[Cu^+][I^-] = K_s \qquad \text{donc} \qquad [I^-] = \frac{K_s}{[Cu^+]}\,.$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel à l'équilibre. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0{,}06 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0{,}06 \log \frac{1}{[I^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0{,}06 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$\boxed{E_3^\circ = E_1^\circ - 0{,}06\,\mathrm{p}K_s = -0{,}14\,\mathrm{V}\,.}$$

De même,

$$E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_4^\circ + 0{,}06 \log\left([Cu^{2+}]\,[I^-]\right) = E_4^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Cu^{2+}]K_s}{[Cu^+]}$$

d'où par identification

$$\boxed{E_4^\circ = E_2^\circ + 0{,}06\,\mathrm{p}K_s = 0{,}82\,\mathrm{V}\,.}$$

1 pts

4 La règle du gamma montre que la dismutation de CuI ne peut avoir lieu : le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.