

Problème 1 : pression artérielle

1. **Axe (Oz) ascendant** : $dP = -\rho g dz$

Hypothèse : la pression ne dépend que de z .

Système : couche d'atmosphère comprise entre z et $z + dz$ de surface S et de masse $\rho S dz$.

Bilan des forces :

- Poids \vec{P}
- Force pressante en z : $\vec{F}_p(z)$
- Force pressante en $z + dz$: $\vec{F}_p(z + dz)$

$$\text{PFD} : \vec{P} + \vec{F}_p(z) + \vec{F}_p(z + dz) = \vec{0}$$

$$\begin{aligned} \text{Projection sur (Oz)} : -mg + P(z)S - P(z + dz)S &= 0 \\ -\rho S dz g + P(z)S - P(z + dz)S &= 0 \\ dP &= -\rho g dz \end{aligned}$$

2. Le mercure est un fluide incompressible donc la masse volume ρ_{Hg} est constante.
L'intégration de la LFST entre B et un point M d'altitude z :

$$\int_{P_B = P_{atm}}^{P(z)} dP = -\rho_{Hg} g \int_{z_B = 0}^z dz$$

$$\mathbf{P(z) - P_{atm} = -\rho_{Hg} g z}$$

On peut aussi intégrer entre A et un point M d'altitude z :

$$\int_{P_A = 0}^{P(z)} dP = -\rho_{Hg} g \int_{z_A = h}^z dz$$

$$\mathbf{P(z) = -\rho_{Hg} g (z - h)}$$

3. Avec l'une ou l'autre des expressions, il vient :

$$\begin{aligned} P(h) - P_{atm} &= -\rho_{Hg} g h \\ 0 - P_{atm} &= -\rho_{Hg} g h \\ \mathbf{h} &= \frac{P_{atm}}{\rho_{Hg} \cdot g} \end{aligned}$$

AN :

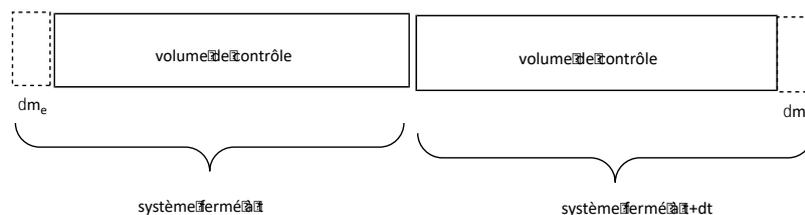
$$h = \frac{1,013 \times 10^5}{13,6 \times 10^3 \cdot 9,81} = \mathbf{0,76 \text{ m}}$$
 soit 760 mmHg. On a donc bien 1 bar équivalent à 760 mmHg

4. Avec de l'eau, $\rho_{eau} = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

AN :

$$h = \frac{1,013 \times 10^5}{1,00 \times 10^3 \cdot 9,81} = \mathbf{10,3 \text{ m}}$$
 : dispositif de taille imposante !

5. Le volume de contrôle (cylindre de rayon r et longueur L) est un système ouvert.



Le système décrit dans l'énoncé est fermé. On suit l'évolution de ce système fermé entre t et $t+dt$.

De plus, en régime stationnaire, on a :

- $\delta m_e = \delta m_s = \delta m$
- $\vec{p}_{SO}(t + dt) = \vec{p}_{SO}(t)$

Bilan de quantité de mouvement du système fermé SF :

$$\vec{p}_{SF}(t + dt) = \vec{p}_{SO}(t + dt) + \delta m \vec{v}_s \quad (1)$$

$$\vec{p}_{SF}(t) = \vec{p}_{SO}(t) + \delta m \vec{v}_e \quad (2)$$

$$(2)-(1) : d\vec{p}_{SF} = \vec{p}_{SF}(t + dt) - \vec{p}_{SF}(t) = \delta m(\vec{v}_s - \vec{v}_e)$$

$$\text{Ainsi : } \frac{d\vec{p}_{SF}}{dt} = \frac{\delta m}{dt}(\vec{v}_s - \vec{v}_e)$$

On applique le PFD au système fermé :

$$\frac{d\vec{p}_{SF}}{dt} = \sum_{ext} \vec{F} = D_m(\vec{v}_s - \vec{v}_e)$$

Enfin, le profil des vitesses est identique en entrée et en sortie car indépendant de x :

$$\sum_{ext} \vec{F} = \vec{0}$$

6. BDF sur le système fermé :

- Poids et forces pressantes latérales suivant \vec{u}_y (négligeables)
- Force pressante en $x = 0$: $\vec{F}_{p,e} = \pi r^2 P(x = 0) \vec{u}_x$
- Force pressante en $x = L$: $\vec{F}_{p,s} = -\pi r^2 P(x = L) \vec{u}_x$
- Force de viscosité : $\vec{F}_{visc} = 2\pi r L \eta_s \frac{dv(r)}{dr} \vec{u}_x$

Projection de $\sum_{ext} \vec{F} = \vec{0}$ sur (Ox) : $\pi r^2 P(x = 0) - \pi r^2 P(x = L) + 2\pi r L \eta_s \frac{dv(r)}{dr} = 0$

$$\frac{dv(r)}{dr} = -\frac{\Delta P}{2L\eta_s} r$$

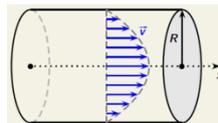
$$v(r) = -\frac{\Delta P}{4L\eta_s} r^2 + C$$

Conditions aux limites : $v(R) = 0$ donc $C = \frac{\Delta P R^2}{4L\eta_s}$

$$v(r) = -\frac{\Delta P}{4L\eta_s} (R^2 - r^2)$$

$$\vec{v} = \frac{\Delta P}{4\eta_s L} \left(\frac{d^2}{4} - r^2 \right) \vec{u}_x$$

Le champ des vitesses est **parabolique** :



7. Débit de volume :

$$D_v = \iint \vec{v} \cdot d\vec{S} = \int v_x(r) \cdot \vec{u}_x \cdot 2\pi r dr \cdot \vec{u}_x$$

$$D_v = \int \frac{\Delta P}{4L\eta_s} (R^2 - r^2) 2\pi r dr = \frac{\Delta P \pi}{2L\eta_s} \int_0^R R^2 r dr - \frac{\Delta P \pi}{2L\eta_s} \int_0^R r^3 dr$$

$$D_v = \frac{\Delta P \pi}{2L\eta_S} \left[\frac{R^2 r^2}{2} \right]_0^{d/2} - \frac{\Delta P \pi}{2L\eta_S} \left[\frac{r^4}{4} \right]_0^{d/2}$$

$$D_v = \frac{\Delta P \pi}{4L\eta_S} \left(\frac{d}{2} \right)^4 - \frac{\Delta P \pi}{8L\eta_S} \left(\frac{d}{2} \right)^4 = \frac{\Delta P \pi}{128 L \eta_S} d^4$$

8. $\Delta P = R_h D_v$ donc $R_h = \frac{128 \eta_S L}{\pi d^4}$

9. Pour un fluide réel : $D_{va} = v_{moy,a} S_a = v_{moy,a} \pi \left(\frac{d_a}{2} \right)^2$

AN : $D_{va} = 2,61 \times 10^{-1} \pi \left(\frac{20 \times 10^{-3}}{2} \right)^2 = 8,3 \times 10^{-5} m^3 \cdot s^{-1}$

Ce qui correspond à un débit de 5 L·min⁻¹ (cohérent avec le cours de SVT et l'information qui arrive après)

10.

$$D_{va} = N \cdot D_{v art} = N v_{moy,art} \pi \left(\frac{d_{art}}{2} \right)^2$$

AN : $N = \frac{8,3 \times 10^{-5}}{2,8 \times 10^{-2} \pi (0,025 \times 10^{-3})^2} = 1,5 \times 10^6$

11. $D_{v art} = \frac{\Delta P_{art} \pi}{128 L_{art} \eta_S} d_{art}^4 = \frac{D_{va}}{N}$

Ainsi : $\Delta P_{art} = \frac{128 L_{art} \eta_S D_{va}}{N \pi d_{art}^4}$

AN : $\Delta P_{art} = \frac{128 \times 10 \times 10^{-3} \times 1,6 \times 10^{-3} \times 8,3 \times 10^{-5}}{1,5 \times 10^6 \times \pi \times (0,05 \times 10^{-3})^4} = 5,8 \times 10^3 Pa$

D'après la partie A : 760 mmHg = 1,013 bar = 1,013 x 10⁵ Pa donc 1 Pa = 0,0075 mmHg

Ainsi $\Delta P_{art} = 43 mmHg$

D'après la table 1 : $\Delta P_{art} = 86 - 30 mmHg = 56 mmHg$, ce qui est le même ordre de grandeur. **Il y a un bon accord avec le modèle et les valeurs expérimentales.**

12. Nombre de Reynolds dans les artéoles : $Re_{art} = \frac{v_{moy,art} \cdot d_{art} \cdot \rho_S}{\eta_S}$

AN : $Re_{art} = \frac{v_{moy,art} \cdot d_{art} \cdot \rho_S}{\eta_S} = \frac{2,8 \times 10^{-2} \times 0,05 \times 10^{-3} \times 1,06 \times 10^3}{1,6 \times 10^{-3}} = 0,92$

L'écoulement est laminaire, voire rampant.

13. Par analogie avec l'électricité :

$$D_v \leftrightarrow I; \Delta P \leftrightarrow U; R_h \leftrightarrow R$$

Par analogie avec l'expression de la puissance électrique $P_{elec} = UI$:

$$\mathcal{P}_g = D_{va} \times \Delta P_g \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_d = D_{va} \times \Delta P_d$$

AN :

$$\mathcal{P}_g = 8,3 \times 10^{-5} \times 95 \times 133,33 = 1,1 W$$

$$\mathcal{P}_d = 8,3 \times 10^{-5} \times 22 \times 133,33 = 0,24 W$$

14. $\delta W = - \mathcal{P} dt = (\mathcal{P}_g + \mathcal{P}_d) dt$.

En supposant $(\mathcal{P}_g + \mathcal{P}_d)$ indépendant de t, il vient : $W = - \mathcal{P} \Delta t = (\mathcal{P}_g + \mathcal{P}_d) \Delta t$.

AN : $W = (1,1 + 0,24) \times 3600 \times 24 = 112 \times 10^3 W = 112 kJ = 26,8 kcal$

$$15. \eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie payée}} = \frac{W}{E} \text{ donc } E = \frac{W}{\eta}$$

$$\text{AN : } E = \frac{26,8}{0,2} = \mathbf{133 \text{ kcal}}$$
 soit environ **7 %** des besoins énergétiques journaliers.

Problème 2 : modélisation de l'écoulement dans une grotte

16. Pour un écoulement stationnaire, d'un fluide incompressible et parfait, en l'absence de travail utile, avec un axe (Oz) ascendant

$$P_A + \frac{1}{2} \rho v_A^2 + \rho g z_A = P_D + \frac{1}{2} \rho v_D^2 + \rho g z_D$$

$$\text{Or } P_A = P_D = P_0$$

$$\frac{1}{2} \rho v_A^2 + \rho g z_A = \frac{1}{2} \rho v_D^2 + \rho g z_D$$

17. Pour un fluide incompressible, en régime stationnaire, le débit de volume se conserve :

$$D_v = S v_A = \sigma v_D$$

$$\text{Or } \sigma \ll S \text{ donc } v_A \ll v_D$$

18. D'après la première question du problème :

$$\frac{1}{2} v_A^2 + g z_A = \frac{1}{2} v_D^2 + g z_D$$

$$\text{De plus } v_A \ll v_D$$

$$v_D = \sqrt{2g(z_A - z_D)} = \sqrt{2gh}$$

La conservation du débit de volume donne : $S v_A = \sigma v_D$

$$\text{En remarquant que } v_A = -\frac{dh}{dt}$$

$$-\frac{S dh}{dt} = \sigma \sqrt{2gh}$$

$$\frac{dh}{dt} + \frac{\sigma}{S} \sqrt{2gh} = 0$$

19. On sépare les variables :

$$\frac{dh}{\sqrt{h}} = -\frac{\sigma}{S} \sqrt{2g} dt$$

$$\int_{h_0}^{z_B} \frac{dh}{\sqrt{h}} = -\frac{\sigma}{S} \sqrt{2g} \int_0^{t_1} dt$$

$$[2\sqrt{(h)}]_{h_0}^{z_B} = -\frac{\sigma}{S} \sqrt{2g} t_1$$

$$t_1 = \frac{\sqrt{2}S}{\sqrt{g}\sigma} (\sqrt{h_0} - \sqrt{z_B})$$

A cet instant, le siphon se désamorce.

20. L'eau contenue dans la grotte est un système ouvert (SO) de masse m_{SO} et de volume V .

On considère un système fermé (SF) constitué de la masse d'eau contenue dans la grotte et une masse élémentaire δm_e à t et de la masse d'eau contenue dans la grotte et une masse élémentaire δm_s à $t+dt$.

$$\begin{aligned} m_{SF}(t) &= m_{SO}(t) + \delta m_e \\ m_{SF}(t + dt) &= m_{SO}(t + dt) + \delta m_s \end{aligned}$$

Le système est fermé donc $m_{SF}(t + dt) = m_{SF}(t)$.

$$m_{SO}(t) + \delta m_e = m_{SO}(t + dt) + \delta m_s$$

Attention ici le régime n'est plus stationnaire car le niveau de la grotte monte ou descend en fonction de la valeur de D_I : $m_{SO}(t) \neq m_{SO}(t + dt)$

$$dm_{SO} = \delta m_e - \delta m_s$$

Le fluide est incompressible :

$$\begin{aligned} dV &= \delta V_e - \delta V_s \\ \frac{dV}{dt} &= D_I - Sv_a \end{aligned}$$

21. On utilise le résultat de la question précédente :

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= D_I - Sv_a \\ \frac{dV}{dt} &= D_I - \sigma v_D \end{aligned}$$

$$S \frac{dh}{dt} = D_I - \sigma \sqrt{2gh}$$

$$\frac{dh}{dt} + \frac{\sigma}{S} \sqrt{2gh} = \frac{D_I}{S}$$

22. Une solution stationnaire h_s est une solution constante donc :

$$h_s = \frac{1}{2g} \left(\frac{D_I^2}{\sigma} \right)$$

h_s doit restée supérieur à z_B :

$$z_B = \frac{1}{2g} \left(\frac{D_{min}^2}{\sigma} \right)$$

$$D_{min} = \sigma \sqrt{2gz_B}$$

23. Atomes du DOTA susceptibles de se lier au centre métallique Cu^{2+} : O et N via leur(s) doublet(s) non liant(s). En abaissant le pH, les atomes d'azote se protonnent et perdent leur doublet non liant et les carboxylates $-COO^-$ sont transformés en acide carboxylique $-COOH$. Par conséquent, le DOTA sous la forme H_3L^- et H_4L ne peut plus se lier au centre métallique aussi efficacement.

$$24. K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}\right)$$

avec $\Delta_r H^0_1 \approx \Delta_r H^0_2$ (même type de liaisons détruites et formées)

Transformation (1) : 2 entités chimiques à 7 = le désordre ↗

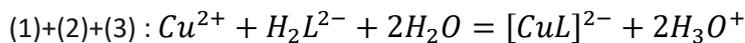
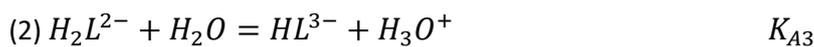
Transformation (2) : 9 entités chimiques à 7 = le désordre ↘

$$\Delta_r S^0_2 < 0 < \Delta_r S^0_1$$

Bilan : $K^0_1 > K^0_2$ $[CuL]^{2-}$ est donc plus stable que $[Cu(NH_3)_4(CH_3COO^-)_4]^{2-}$: c'est l'effet chélate

25. D'après la Figure 1, à pH_e (6,2-6,9), la forme du complexe Cu^{2+} -DOTA majoritairement présente est $[CuL]^{2-}$. à pH_e (6,2-6,9), la forme acido-basique majoritaire du DOTA est : H_2L^{2-} .

26. Equation de formation :



$K^0 = \beta K_{A3} K_{A4} = 10^{22,3} \times 10^{-9,7} \times 10^{-11,4} = 10^{1,2} > 1$: la formation du complexe $[CuL]^{2-}$ est donc (légèrement) favorisée.

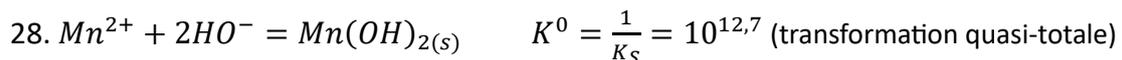
27. La réaction de décomplexation s'écrit : $[CuL]^{2-} + 2H_3O^+ = Cu^{2+} + H_2L^{2-} + 2H_2O$

$$K'^0 = \frac{1}{K^0} = \frac{[Cu^{2+}]_{eq}[H_2L^{2-}]_{eq}}{[[CuL]^{2-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}^2} \text{ avec } [H_2L^{2-}]_{eq} = [Cu^{2+}]_{eq} = 10 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } [H_3O^+]_{eq} = 10^{-6,2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{On en déduit } [[CuL]^{2-}]_{eq} = \frac{K^0[Cu^{2+}]_{eq}[H_2L^{2-}]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}^2} = \frac{10^{1,2} \times (10 \times 10^{-9})^2}{(10^{-6,2})^2} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{Dose létale : } 4,0 \times 10^{-3} \times 0,070 = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot kg^{-1}$$

Problème 2 : Dosage de solutions de sels de manganèse



$$Q_{ri} = \frac{(c^0)^2}{[Mn^{2+}]_i[HO^-]_i^2} \Rightarrow Q_{ri} = \frac{1}{0,020 \times \left(\frac{1 \times 0,05}{1}\right)^2} = 2,0 \times 10^4 < K^0 : \text{ le système évolue}$$

dans le sens direct, il y a bien précipitation dès la première goutte.

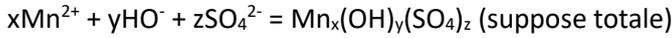
Pour $0 \leq R \leq 2,0$: les ions hydroxydes sont consommés dès que la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est versée (transformation quasi-totale), le pH de la solution reste

quasiment constant. Il augmente par effet de dilution.

A l'équivalence : $\frac{n_{HO^-,E}}{2} = n_{Mn^{2+},0} \Rightarrow \frac{n_{HO^-,E}}{n_{Mn^{2+},0}} = 2$: on observe un saut de pH pour $R = 2$

29. $Mn_x(OH)_y(SO_4)_z$ étant un solide, donc neutre : $2x = y + 2z$

30. Entre $R=0$ et $R=1,55$, l'équation support de la réaction de dosage est :



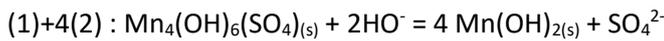
A la première équivalence ($R=1,55$) : $\frac{n_{HO^-,E1}}{y} = \frac{n_{Mn^{2+},0}}{x} \Rightarrow R = \frac{n_{HO^-,E1}}{n_{Mn^{2+},0}} = \frac{y}{x} \Rightarrow \frac{y}{x} = 1,55$

31. On a pour le composé $Mn_4(OH)_6(SO_4)_z$: $\frac{y}{x} = \frac{6}{4} = 1,5$ ce qui est en accord avec $R = \frac{n_{HO^-,E1}}{n_{Mn^{2+},0}} =$

$$\frac{y}{x} = 1,55$$

Par ailleurs, on a bien : $2x = y + 2z \Rightarrow z = \frac{2x-y}{2} = 1$

32. (1) $Mn_4(OH)_6(SO_4)_{(s)} = 4Mn^{2+} + 6HO^- + SO_4^{2-}$



33. $\frac{n_{HO^-,ajouté}}{2} = \frac{n_{Mn_4(OH)_6(SO_4)_{(s)}}}{1} = \frac{n_{Mn^{2+},0}}{4} \Rightarrow n_{HO^-,ajouté} = \frac{n_{Mn^{2+},0}}{2} \Rightarrow \frac{n_{HO^-,ajouté}}{n_{Mn^{2+},0}} = \frac{1}{2}$ à

partir de $R=1,55$

La deuxième équivalence sera donc pour $R=1,55+0,5 \approx 2,05$ ce que l'on observe sur la Figure

1

Problème 3 : Dosage d'un anti-oxydant dans le jus d'orange

34.

	NO(I)
$I_2 \rightarrow \mathbf{B}$	0
$I^- \rightarrow \mathbf{C}$	-I
$IO_3^- \rightarrow \mathbf{A}$	+V

35. $2IO_3^-_{(aq)} + 12H^+ + 10e^- = I_{2(aq)} + 6H_2O$

$$E \left(IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)} \right) = E^0 \left(IO_3^-_{(aq)} / I_{2(aq)} \right) + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-_{(aq)}]^2 [H^+]^{12}}{[I_{2(aq)}] (C^0)^{13}} \right)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E \left(IO_3^- / I_{2(aq)} \right) &= E^0 \left(IO_3^- / I_{2(aq)} \right) + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-]_{(aq)}^2}{[I_{2(aq)}] C^0} \right) \\ &+ \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[H^+]^{12}}{(C^0)^{12}} \right) \\ \Rightarrow E \left(IO_3^- / I_{2(aq)} \right) &= E^0 \left(IO_3^- / I_{2(aq)} \right) + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-]_{(aq)}^2}{[I_{2(aq)}] C^0} \right) - 12 \times \frac{0,06}{10} pH \end{aligned}$$

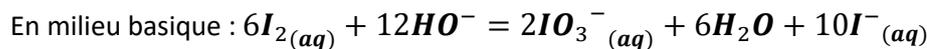
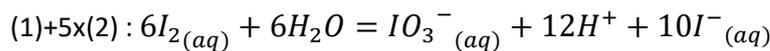
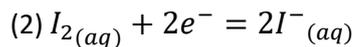
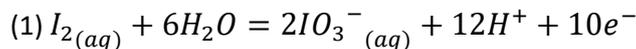
La pente de la frontière entre les domaines IO_3^- et $I_{2(aq)}$ est donc de $-12 \times \frac{0,06}{10} = -0,072$ V/unité de pH

$$36. \text{à } pH = pK_a + \log \left(\frac{[AsCH^-]}{[AsCH_2]} \right)$$

A la frontière entre $AsCH_2$ et $AsCH^-$, on a : $[AsCH^-] = [AsCH_2]$. On en déduit $pH_f = pK_a$ à la frontière. Par lecture graphique : $pK_a = 4,096$

37. **En milieu basique, I_2 se dismute en IO_3^- et I^-** , raison pour laquelle on ajoute de l'acide phosphorique, pour pouvoir faire réagir I_2 à l'étape 3.

Réaction de dismutation :



38. **$AsCH_2$ ($C_6H_8O_6$) et I_2 appartiennent à deux domaines disjoints.** Ces deux espèces sont donc **incompatibles** et vont donc réagir favorablement ($K^0 > 1$) ensemble. Les deux domaines étant fortement disjoints, on peut supposer que ces deux espèces réagissent de manière quantitative.

$$39. K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^0(I_{2(aq)}/I^-(aq)) - E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}))} \Rightarrow AN : K^0 = 10^{18} \gg 1 : \text{ la transformation est quasi-totale}$$

$$40. \text{A l'équivalence du titrage de l'étape (4) : } \frac{n_{I_2, \text{restant}}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}, E}}{2} \Rightarrow n_{I_2, \text{restant}} = \frac{C_S V_E}{2}$$

$$\text{Etape (3) : } \frac{n_{I_2, \text{reagit}}}{1} = \frac{n_{AsCH_2, 0}}{1} \Rightarrow n_{I_2, \text{reagit}} = n_{AsCH_2, 0}$$

$$\Rightarrow n_{I_2,0} = C_{I_2} V_2 = n_{I_2,restant} + n_{I_2,reactit} = \frac{C_S V_e}{2} + n_{AscH_2,0} \Rightarrow n_{AscH_2,0}$$

$$= C_{I_2} V_2 - \frac{C_S V_e}{2}$$

$$\Rightarrow C(AscH_2) = \frac{n_{AscH_2,0}}{V_0} = \frac{C_{I_2} V_2 - \frac{C_S V_e}{2}}{V_0}$$

$$\text{AN : } C(\text{AscH}_2) = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow C_m(\text{AscH}_2) = C(\text{AscH}_2) \times M(\text{AscH}_2) \quad \text{AN : } C_m(\text{AscH}_2) = 669 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$