

2024 - INP - MP - Physique-Chimie

Proposition de correction

PARTIE I - Les besoins en eau du pin maritime (ou pin des Landes)

Q1. Le potentiel chimique d'une espèce dans un système chimique est défini comme la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière de l'espèce concerné.

On a donc : $\mu(T, P) = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T, P}$ où l'enthalpie libre est définie par : $G = H - TS$

Q2. On étudie la dimension du potentiel chimique : $[\mu] = \frac{[E]}{[n]} = \frac{[P] \cdot [V]}{[n]} = [P] \cdot [V_m]$.

On trouve bien que le potentiel chimique est homogène à une pression multipliée par un volume molaire.

Le potentiel hydrique $\psi = \frac{\mu}{V_m}$ est donc bien homogène à une pression.

Q3. a) La loi d'Ohm local s'écrit : $\vec{j} = \gamma \vec{E} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$.

La loi de Darcy s'écrit : $\vec{j}_M = -\frac{K}{\rho_e g} \overrightarrow{\text{grad}} \psi$.

On voit l'analogie entre les deux expressions avec $\vec{j}_M$ analogue à $\vec{j}$ et ψ analogue à V .

La conductivité hydraulique s'exprime alors $\gamma = \frac{K}{\rho_e g}$ et caractérise la capacité d'un matériau à laisser passer un courant d'eau.

Q3. b) Le débit massique s'écrit : $D = \iint_{(S)} \vec{j}_M \cdot \overrightarrow{dS}$.

Or le courant électrique est défini par : $I = \iint_{(S)} \vec{j} \cdot \overrightarrow{dS}$.

La similitude des deux expressions permet de conclure que D est analogue à I .

Q4. a) La loi d'Ohm s'écrit : $R = \frac{V_A - V_B}{I}$.

En utilisant l'analogie précédente, on a donc : $R_H = \frac{\psi_A - \psi_B}{D}$.

Q4. b) Le potentiel hydrique est homogène à une pression et le débit massique à une masse par un temps.

On a donc : $[R_H] = \frac{[P]}{[m] \cdot [t]^{-1}} = \frac{M \cdot L \cdot T^{-2} \cdot L^{-2}}{M \cdot T^{-1}} = L^{-1} \cdot T^{-1}$.

La résistance hydraulique est donc en $m^{-1} \cdot s^{-1}$.

Q5. La circulation d'un gradient s'écrit : $\mathcal{C}_{\ell_r}(-\overrightarrow{\text{grad}} \psi) = \Delta\psi = \psi_S - \psi_O$.

En utilisant la loi de Darcy : $\mathcal{C}_{\ell_r}(-\overrightarrow{\text{grad}} \psi) = \int_{\ell_r} -\overrightarrow{\text{grad}} \psi \cdot \overrightarrow{d\ell} = \frac{1}{\gamma_r} \int_{\ell_r} \vec{j}_M \cdot \overrightarrow{d\ell} = \frac{j_M \ell_r}{\gamma_r} = \frac{D \ell_r}{\gamma_r S_r}$.

On a donc : $R_r = \frac{\psi_S - \psi_O}{D} = \frac{\ell_r}{\gamma_r S_r}$.

Les racines sont soumises à la même différence de potentiel hydrique, elles sont donc en dérivation.

On a alors : $\frac{1}{R_N} = \sum_1^N \frac{1}{R_r}$. Et donc : $R_N = \frac{R_r}{N}$.

Q6. À l'équilibre la quantité d'eau dans l'arbre ne change pas, il y a un courant ascendant provenant des racines qui est totalement compensé par l'évaporation du sommet de l'arbre.

Ainsi l'arbre est traversé par un débit massique uniforme et les différentes résistances sont en série.

On a donc le schéma équivalent ci-contre :

Q7. En prenant l'arbre dans son ensemble on a : $R_p = \frac{\psi_S - \psi_{at}}{D}$.

D'où le débit massique : $D = \frac{\psi_S - \psi_{at}}{R_p}$. AN. $D = \frac{-0,05 \cdot 10^6 - (-100 \cdot 10^6)}{1,0 \cdot 10^9} = 0,10 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour la partie haute de l'arbre, on a : $R_a = \frac{\psi_f - \psi_{at}}{D}$. AN. $R_a = \frac{-1,5 \cdot 10^6 - (-100 \cdot 10^6)}{0,10} = 9,9 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On remarque que R_a est très proche de R_p , on en déduit que c'est donc l'évapo-transpiration est l'étape limitante du débit hydraulique dans l'arbre.

Q8. La masse évapo-transpirée s'obtient simplement par le débit massique : $m = D \Delta t$.

AN. $m = 0,10 \times 12 \times 60 \times 60 = 4,3 \cdot 10^3 \text{ kg} = 4,3 \text{ t}$.

Q9. Pour 300 pins, on a une évapo-transpiration 300 fois plus grande, soit : $M = 300m = 1,3 \cdot 10^3 \text{ t}$.

On trouve une valeur environ soixante fois trop grande, cela peut s'expliquer par le fait que dans une forêt les frondaisons des arbres se superposent et limite l'accès à la lumière du Soleil.

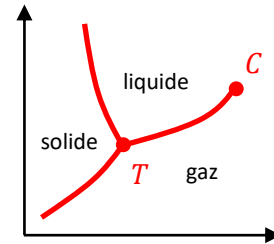
PARTIE II - Gemmage en forêt landaise et distillation de la résine de pin

II.1 - Obtention d'essence de térébenthine par hydrodistillation

Q10. L'allure du diagramme de phase de l'eau pure est le suivant.

Le point triple T correspond à l'état où peuvent coexister à l'équilibre les trois états de l'eau.

Le point critique C correspond à l'état à partir duquel il n'y a plus de discontinuité lors du passage de liquide à gaz.



Q11. À l'équilibre de vaporisation l'essence de térébenthine vaporisée est à la pression de vapeur saturante.

On a alors : $m = nM = \frac{p_p V (16 M_H + 10 M_C)}{RT}$. Pour $V = 1 \text{ m}^3$: $m = \frac{430 \times 1 \times (16 \times 1 + 10 \times 12)}{8,31 \times (20 + 273)} = 24 \text{ g}$.

La masse calculée est supérieure à la teneur limite, la situation est donc dangereuse

Q12. On détermine la température de travail en lisant la température correspondant à la pression de saturation de la pinède valant la pression de travail $P^0 = 1 \text{ bar}$.

On lit sur la figure 5, la température $T = 430 \text{ K}$.

Q13. Dans le cas du mélange d'hydrodistillation, la pression totale P^0 est la somme des pressions de l'eau et de la pinède sont celle de leur vapeur saturante pure.

On lit donc la température de la courbe correspond à la somme des deux pressions : $T = 368 \text{ K}$.

Q14. Pour déterminer les pressions partielles, on lit les pressions correspondant à chaque courbe pour la température précédente $T = 368 \text{ K}$.

On lit pour l'eau : $p_e(368 \text{ K}) = 0,85 \text{ bar}$ et pour la pinède : $p_p(368 \text{ K}) = 0,15 \text{ bar}$.

Q15. On applique la loi des gaz parfaits : $p_e V = n_e RT$ et $p_p V = n_p RT$.

D'où : $n_e = p_e \frac{V}{RT} = p_e \frac{n_p}{p_p}$.

Et donc : $m_e = n_e M_e = p_e \frac{n_p}{p_p} M_e = m_p \frac{M_e p_e}{M_p p_p} = m_p \frac{2 M_H + 1 M_O}{16 M_H + 10 M_C} \frac{p_e}{p_p}$

AN. $m_e = 1 \times \frac{2 \times 1 + 1 \times 16}{16 \times 1 + 10 \times 12} \times \frac{0,85}{0,15} = 0,75 \text{ kg}$.

Ainsi il faudra 0,75 kg d'eau pour produire 1 kg de pinède.

II.2 - Obtention d'un antiseptique vétérinaire à partir de térébenthine et de diiode

Q16. On introduit un volume $V_p = 5 \text{ mL}$ de pinède pur.

On a donc : $n_p = \frac{m_p}{M_p} = \frac{\rho_p V_p}{16 M_H + 10 M_C}$. AN. $n_p = \frac{860 \times 5 \cdot 10^{-6}}{16 \times 1 \cdot 10^{-3} + 10 \times 12 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

On introduit une masse initiale $m_i = 20 \text{ g}$ de diiode.

On a donc : $n_i = \frac{m_i}{M_{I_2}} = \frac{m_i}{2 M_I}$. AN. $n_i = \frac{20}{2 \times 127} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

La stœchiométrie de la réaction indique que la réaction se fait mole à mole.

L'excès de diiode après consommation totale de la pinède est : $n_{I_2, \text{ex}} = n_i - n_p = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

Q17. La réaction se réalisant dans un calorimètre, elle est adiabatique.

Le premier principe isobare s'écrit alors : $\Delta H = 0$.

L'enthalpie étant une fonction d'état, on considère le chemin fictif au cours duquel la réaction se fait à la température initiale θ_i puis la sublimation du diiode et enfin l'élévation de température des produits jusqu'à la température θ_f .

On a alors : $\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{chauffage}}$.

D'où : $0 = \xi \Delta_r H^0 + n_{I_2, \text{ex}} \Delta_{\text{sub}} H^0(I_2) + (C_{\text{cal}} + C_{I_2} + C_{\text{produit}})(\theta_f - \theta_i)$.

Le sujet propose de négliger C_{cal} et C_{produit} devant C_{I_2} .

On a donc : $\Delta_r H^0 = -\frac{n_{I_2, \text{ex}}}{\xi} \Delta_{\text{sub}} H^0(I_2) - \frac{C_{I_2}}{\xi} (\theta_f - \theta_i) = -\frac{n_{I_2, \text{ex}}}{n_p} \Delta_{\text{sub}} H^0(I_2) - \frac{n_{I_2, \text{ex}} c_{P, I_2}}{n_p} (\theta_f - \theta_i)$.

Enfin : $\Delta_r H^0 = -\frac{n_{I_2, \text{ex}}}{\xi} (\Delta_{\text{sub}} H^0(I_2) + c_{P, I_2} (\theta_f - \theta_i))$.

AN. $\Delta_r H^0 = -\frac{4,7 \cdot 10^{-2}}{3,2 \cdot 10^{-2}} (62,4 \cdot 10^3 + 37 \times (185 - 20)) = -1,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1,0 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de réaction est négative, la réaction est donc bien exothermique, comme indiqué dans le sujet.

PARTIE III - La marche du berger landais sur échasses

III.1 - Étude de la phase d'oscillation gauche

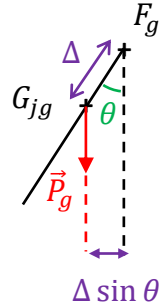
Q18. La jambe gauche (j_g) est soumise à deux forces : son poids $\vec{P}_g$ et la force d'action du buste sur la jambe gauche $\vec{F}_{b/g}$.

La droite d'action de la force $\vec{F}_{b/g}$ passe par le point F_g , son moment cinétique scalaire par rapport à ce point est donc nul : $\mathcal{M}_{F_g}(\vec{F}_{b/g}) = 0$.

Le moment cinétique scalaire du poids par rapport au point F_g se calcule directement en utilisant le bras de levier : $\mathcal{M}_{F_g}(\vec{P}_g) = -m_j g \Delta \sin \theta$.

Le théorème du moment cinétique s'écrit : $J_F \ddot{\theta} = \mathcal{M}_{F_g}(\vec{P}_g)$.

D'où l'équation demandée : $\ddot{\theta} + \frac{m_j g \Delta}{J_F} \sin \theta = 0$.



Q19. a) Des oscillations sont isochrones si leur pulsation ne dépend pas de l'amplitude des oscillations.

Q19. b) Dans l'approximation des petits angles l'équation différentielle devient : $\ddot{\theta} + \frac{m_j g \Delta}{J_F} \theta = 0$.

On reconnaît alors un oscillateur harmonique, la pulsation des solutions est une constante indépendante de l'intensité des oscillations. Le mouvement de (j_g) est donc bien isochrone.

Q19. c) La pulsation des oscillations se lit dans l'équation de l'oscillateur harmonique : $\omega_{os} = \sqrt{\frac{m_j g \Delta}{J_F}}$.

La phase d'oscillation correspond à une demi période, on a donc : $\tau_{os} = \frac{T_{os}}{2} = \frac{\pi}{\omega_{os}} = \pi \sqrt{\frac{J_F}{m_j g \Delta}}$.

III.2 - Étude de la phase de double contact

Q20. La variation d'énergie mécanique du système s'écrit : $\Delta \mathcal{E} = \Delta E_d + \Delta E_g + \Delta E_b$.

La variation d'énergie de la jambe droite en double contact est seulement la partie cinétique liée à la rotation de la jambe, d'où : $\Delta E_d = \frac{1}{2} J_O \Omega^2(\tau_{dc}) - \frac{1}{2} J_O \Omega^2(0) = \frac{1}{2} J_O \Omega^2(\tau_{dc})$.

La variation d'énergie de la jambe gauche est la même que pour la jambe droite : $\Delta E_g = \Delta E_d$.

La variation d'énergie du buste est seulement la partie potentielle puisque la vitesse du buste est considérée comme constante, d'où : $\Delta E_b = m_b g z_{G_b}(\tau_{dc}) - m_b g z_{G_b}(0) = m_b g h$.

La variation d'énergie mécanique est donc : $\Delta \mathcal{E} = J_O \Omega^2(\tau_{dc}) + m_b g h$.

III.3 - Coût énergétique et pas optimal de la marche ordinaire

Q21. Le théorème de la puissance mécanique indique que, dans un référentiel galiléen, la dérivée de l'énergie mécanique d'un système est égale à la somme des puissances des forces non conservatives s'appliquant sur le système.

Cela se traduit mathématiquement par l'expression : $\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \sum \mathcal{P}(\vec{F}_{nc})$.

Q22. On a : $\mathcal{P} = \frac{\Delta\mathcal{E}}{\tau_{dc}} = \frac{J_0\Omega(\tau_{dc})}{\tau_{dc}} + \frac{m_b g h}{\tau_{dc}}$ avec $\Omega(\tau_{dc}) = \omega_{os} = \sqrt{\frac{m_j g \Delta}{J_F}}$ et $h = \frac{p^2}{2\ell_j}$.

De plus : $\tau_{dc} = \frac{p}{V_{dc}}$.

On a alors : $\mathcal{P} = \frac{J_0}{p} \frac{m_j g \Delta}{J_F} V_{dc} + \frac{m_b g}{p} \frac{p^2}{2\ell_j} V_{dc} = \left(\frac{J_0 m_j \Delta}{J_F p} + \frac{m_b p}{2\ell_j} \right) g V_{dc}$.

On retrouve bien l'expression donnée dans le sujet.

Q23. On calcule la dérivée de la puissance par rapport au pas : $\frac{d\mathcal{P}}{dp} = \left(-\frac{J_0 m_j \Delta}{J_F p^2} + \frac{m_b}{2\ell_j} \right) g V_{dc}$.

On cherche une dérivée nulle, d'où : $-\frac{J_0 m_j \Delta}{J_F p_{opt}^2} + \frac{m_b}{2\ell_j} = 0$.

On isole le pas : $p_{opt} = \sqrt{\frac{2\ell_j J_0 m_j \Delta}{J_F m_b}}$.

Q24. On considère $J_0 = J_F$ et $\Delta = \frac{\ell_j}{2}$.

On a donc : $p_{opt} = \sqrt{\frac{\ell_j^2 m_j}{m_b}}$. AN. $p_{opt} = \sqrt{\frac{12 \times 10}{60}} = 0,4 \text{ m} = 4 \cdot 10^1 \text{ cm}$.

III.4 - Pas optimal avec des échasses

Q25. a) Le pas optimal s'exprimait, sans les échasses : $p_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{2\ell_j J_O m_j \Delta}{J_F m_b}}$.

La longueur des échasses allonge les jambes, le paramètre ℓ_j devient $\ell_j + \ell^*$.

Le point de contact change de O à E , le paramètre J_O devient J_E^* .

La masse des échasses étant négligeable, les autres paramètres restent inchangés : m_j , m_b , Δ et J_F .

Q25. b) La nouvelle expression du pas optimale est donc : $p_{\text{opt}}^* = \sqrt{\frac{2(\ell_j + \ell^*) J_E^* m_j \Delta}{J_F m_b}}$.

On calcule le rapport demandé : $\frac{p_{\text{opt}}^*}{p_{\text{opt}}} = \frac{\sqrt{\frac{2(\ell_j + \ell^*) J_E^* m_j \Delta}{J_F m_b}}}{\sqrt{\frac{2\ell_j J_O m_j \Delta}{J_F m_b}}} = \sqrt{\left(1 + \frac{\ell^*}{\ell_j}\right) \frac{J_E^*}{J_O}}$.

Q26. a) On nous donne : $J_O = \frac{m_j}{3} \ell_j^2$ et $J_E^* = \frac{m_j}{3} (\ell_j^2 + 3\ell^* \ell_j + 3\ell^{*2})$.

D'où : $\frac{p_{\text{opt}}^*}{p_{\text{opt}}} = \sqrt{\left(1 + \frac{\ell^*}{\ell_j}\right) \frac{J_E^*}{J_O}} = \sqrt{\left(1 + \frac{\ell^*}{\ell_j}\right) \left(1 + \frac{3\ell^*}{\ell_j} + \frac{3\ell^{*2}}{\ell_j^2}\right)}$.

Q26. b) On réalise l'application numérique pour $\ell_j = \ell^* = 1$ m.

AN. $\frac{p_{\text{opt}}^*}{p_{\text{opt}}} = \sqrt{\left(1 + \frac{1}{1}\right) \left(1 + \frac{3 \times 1}{1} + \frac{3 \times 1^2}{1^2}\right)} = \sqrt{14} = 4$.

Q26. c) La durée de la phase d'oscillation a été calculée plus tôt : $\tau_{\text{os}} = \pi \sqrt{\frac{J_F}{m_j g \Delta}}$.

Cette durée ne dépend que de paramètres qui ne sont pas modifiés, la durée de la phase d'oscillation reste donc inchangée.

Q26. d) D'après l'énoncé : $V = K p_{\text{opt}} \omega_{\text{os}}$ et $V^* = K p_{\text{opt}}^* \omega_{\text{os}}^*$ avec K une constante.

Or d'après la question précédente $\omega_{\text{os}}^* = \omega_{\text{os}}$.

D'où le rapport des vitesses : $\frac{V^*}{V} = \frac{p_{\text{opt}}^*}{p_{\text{opt}}} = 4$.

L'utilisation des échasses permettent donc bien d'augmenter de manière importante la vitesse des bergers.

PARTIE IV - La préparation du pastis landais

Q27. La constante K_{a1} est associée à la réaction : $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

$$\text{On a donc : } K_{a1} = \frac{[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] \cdot c^0}.$$

La constante K_{a3} est associée à la réaction : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

$$\text{On a donc : } K_{a3} = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot c^0}.$$

La constante K_s est associée à la réaction : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

$$\text{On a donc : } K_s = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot p^0}{p(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot c^0}.$$

La constante K_1 est associée à la réaction : $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})$.

$$\text{On a donc : } K_1 = \frac{p(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})] \cdot c^0}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] \cdot [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \cdot p^0} = \frac{p(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot c^0}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot p^0} \frac{[\text{HP}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] \cdot c^0} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot c^0}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]} = \frac{K_{a1}}{K_{a3} K_s}.$$

$$\text{AN. } K_1 = \frac{10^{-6,7}}{10^{-6,3} \times 2,8 \cdot 10^{-2}} = 14.$$

Q28. La masse d'un sachet de levure est : $m_\ell = m_a + m_d + m_b = m_a + n_d M_d + n_b M_b$.

D'après la stœchiométrie de la réaction il faut $n_d = n_b$.

$$\text{D'où : } m_\ell = m_a + m_d + m_b = m_a + n_d (M_d + M_b).$$

$$\text{Et donc : } n_d = \frac{m_\ell - m_a}{M_d + M_b} = \frac{m_\ell - m_a}{3 M_H + 1 M_C + 10 M_O + 3 M_{Na} + 2 M_P}.$$

$$\text{D'où : } m_d = n_d M_d = (m_\ell - m_a) \frac{M_d}{M_d + M_b} = (m_\ell - m_a) \frac{2 M_H + 7 M_O + 2 M_{Na} + 2 M_P}{3 M_H + 1 M_C + 10 M_O + 3 M_{Na} + 2 M_P}$$

$$\text{AN. } n_d = (15 - 4) \times \frac{2 \times 1 + 7 \times 16 + 2 \times 23 + 2 \times 31}{3 \times 1 + 1 \times 12 + 10 \times 16 + 3 \times 23 + 2 \times 31} = 8,0 \text{ g.}$$

$$\text{Et : } m_b = n_b M_b = (m_\ell - m_a) \frac{M_b}{M_d + M_b} = (m_\ell - m_a) \frac{1 M_H + 1 M_C + 3 M_O + 1 M_{Na}}{3 M_H + 1 M_C + 10 M_O + 3 M_{Na} + 2 M_P}$$

$$\text{AN. } n_d = (15 - 4) \times \frac{2 \times 1 + 1 \times 12 + 3 \times 16 + 1 \times 23}{3 \times 1 + 1 \times 12 + 10 \times 16 + 3 \times 23 + 2 \times 31} = 3,0 \text{ g.}$$

On retrouve bien : $m_d + m_b = m_\ell - m_a$.

Q29. D'après la stœchiométrie de la réaction la quantité de matière finale de dioxyde de carbone obtenue est égale à la quantité de matière commune des réactifs : $n(\text{CO}_2(\text{g})) = n_d = \frac{m_\ell - m_a}{3 M_H + 1 M_C + 10 M_O + 3 M_{Na} + 2 M_P}$.

En utilisant la loi des gaz parfait : $p^0 V(\text{CO}_2(\text{g})) = n(\text{CO}_2(\text{g})) RT$.

$$\text{D'où : } V(\text{CO}_2(\text{g})) = \frac{(m_\ell - m_a) RT}{p^0 (3 M_H + 1 M_C + 10 M_O + 3 M_{Na} + 2 M_P)}.$$

$$\text{AN. } V(\text{CO}_2(\text{g})) = \frac{(15 - 4) \times 8,31 \times (170 + 273)}{10^5 \times (3 \times 1 + 1 \times 12 + 10 \times 16 + 3 \times 23 + 2 \times 31)} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,3 \text{ L.}$$

Q30. a) Les courbes [1], [2] et [3] correspondent aux trois espèces du diacide.

La courbe [1] est la forme la plus acide, donc $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

La courbe [2] est la forme amphotère, donc $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

La courbe [3] est la forme la plus basique, donc $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

La courbe [4] correspond aux ions oxonium H_3O^+ par définition du pH.

La courbe [5] correspond aux ions hydroxyde HO^- par définition du pH.

Q30. b) On lit la concentration initiale directement par l'ordonnée à l'origine : $\log\left(\frac{c_p}{c^0}\right) = 0,4$.

D'où : $C_p = 10^{-0,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q30. c) Le point P est le point où les concentrations en $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ sont égales. L'abscisse du point P est donc $\text{p}K_{a1}$.

Le point Q est le point où les concentrations en $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sont égales. L'abscisse du point Q est donc $\text{p}K_{a2}$.

Q31. On considère la réaction : $2 \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

À la fin de la réaction il y a donc autant de $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ que de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

L'état final correspond donc à l'intersection des deux courbes [1] et [3], ce qui correspond à $\text{pH} = 8$.

PARTIE V - Bronzage sur les plages de la Côte d'Argent et protection solaire**V.1 - La pénétration des rayonnements dans la peau**

Q32. On écrit les équations de Maxwell avec $\rho = 0$ et $j_D \ll j$.

Équation de Maxwell-Gauss : $\text{div } \vec{E} = 0$.

Équation de Maxwell-Faraday : $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

Équation de Maxwell-Flux : $\text{div } \vec{B} = 0$.

Équation de Maxwell-Ampère : $\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$.

Q33. On utilise la propriété du double rotationnel : $\text{rot}(\text{rot } \vec{E}) = \text{grad}(\text{div } \vec{E}) - \Delta \vec{E}$.

On en tire : $\text{rot}(\text{rot } \vec{E}) = \text{rot}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial}{\partial t}(\text{rot } \vec{B}) = -\mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = -\mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$.

D'où : $-\mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{0} - \Delta \vec{E}$.

On obtient alors une équation qui n'est plus une équation de propagation : $\Delta \vec{E} = \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$.

Q34. a) Le champ électrique complexe s'écrit : $\underline{\vec{E}}(M, t) = E_0 e^{-i(\omega t - \underline{k} \cdot \overrightarrow{OM})} \vec{u}_x$ avec $\underline{k} = k \vec{u}_z$.

La direction de propagation est la direction de propagation est la direction de $\underline{k}$, donc $\vec{u}_z$.

La polarisation de l'onde est la direction de $\underline{\vec{E}}$, donc la polarisation est rectiligne selon $\vec{u}_x$.

Q34. b) On reprend l'équation de propagation en complexe : $\Delta \underline{\vec{E}} = \mu_0 \gamma \frac{\partial \underline{\vec{E}}}{\partial t}$.

On injecte l'expression de $\underline{\vec{E}}$: $(i\underline{k})^2 \underline{\vec{E}} = \mu_0 \gamma (-i\omega) \underline{\vec{E}}$.

Et donc : $\underline{k}^2 = i\mu_0 \gamma \omega = i\mu_0 \gamma \frac{2\pi c}{\lambda}$.

On remarque que $i = e^{+i\pi/2}$. Et donc : $i^{1/2} = e^{+i\pi/4} = \frac{1+i}{\sqrt{2}}$.

D'où : $\underline{k} = \frac{1+i}{\sqrt{2}} \sqrt{\mu_0 \gamma \frac{2\pi c}{\lambda}} = (1+i) \sqrt{\frac{\pi c \mu_0 \gamma}{\lambda}}$.

Q34. c) Le champ électrique est : $\vec{E} = \text{Re}(\underline{\vec{E}}) = E_0 e^{-\sqrt{\frac{\pi c \mu_0 \gamma}{\lambda}} z} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\pi c \mu_0 \gamma}{\lambda}} z\right) \vec{u}_x$.

L'amplitude de $\vec{E}$ s'écrit donc $E_0 e^{-z/\delta} \vec{u}_x$ avec $\delta = \frac{1}{\text{Im}(\underline{k})} = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi c \mu_0 \gamma}}$.

La longueur caractéristique δ s'appelle l'épaisseur de peau.

Q35. D'après l'expression de δ , on note que la pénétration est d'autant plus grande que la longueur d'onde est grande.

On retrouve ce résultat dans la figure 9 du sujet, où les infrarouges, de grandes longueurs d'onde, pénètrent le plus profondément dans la peau et les UVC, de petites longueurs d'onde, pénètrent le moins profondément.

V.2 - Les filtres solaires inorganiques

Q36. On note que qu'il y a huit titanes sur des sommets, donc comptant pour un huitième chacun, et un titane au centre, donc comptant pour un.

Il y a donc $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ motifs TiO_2 dans la maille représentée.

On vérifie ce résultat pour les oxygènes : il y a quatre oxygènes sur les côtés, donc comptant un demi chacun, et deux oxygènes dans la maille, donc comptant pour un chacun.

Cela correspond donc à $\frac{1}{2} \times 4 + 2 = 4$ oxygènes, ce qui est bien cohérent avec 2 motifs.

Q37. On calcule la masse volumique de la forme cristallographique considérée.

$$\text{On a : } \rho = \frac{2m(\text{TiO}_2)}{V_{\text{maille}}} = \frac{2(m_{\text{Ti}} + 2m_{\text{O}})}{a^2b} = \frac{2(M_{\text{Ti}} + 2M_{\text{O}})}{a^2bN_A}.$$

$$\text{AN. } \rho = \frac{2 \times (48 \cdot 10^{-3} + 2 \times 16 \cdot 10^{-3})}{(459 \cdot 10^{-12})^2 \times 296 \cdot 10^{-12} \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

En comparant ce résultat avec les masses volumiques fournies, on identifie l'échantillon comme étant du rutile.

Q38. Sur la figure 11 on voit que le TiO_2 est efficace pour absorber les UVB, qui sont les plus dangereux pour la peau mais n'est pas du tout efficace pour les UVA.

On voit également que le ZnO est moyennement efficace pour tous les UV, ce qui est suffisant pour les UVA qui sont peu dangereux, mais insuffisant pour les UVB qui sont dangereux.

Il faut donc bien une formulation combinant les deux espèces pour pouvoir absorber efficacement les UVA et les UVB.

V.3 - Des anti-oxydants dans les crèmes solaires

Q39. Pour la solution (i) : $C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{2M_1V}$.

AN. $C_i = \frac{1,250}{2 \times 127 \times 100 \cdot 10^{-3}} = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour la solution (t) : $C_t = \frac{n_t}{V} = \frac{m_t}{(3 M_O + 2 M_{Na} + 2 M_S)V}$.

AN. $C_t = \frac{1,500}{(3 \times 16 + 2 \times 23 + 2 \times 32) \times 100 \cdot 10^{-3}} = 9,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q40. La réaction avant le dosage est la réaction entre l'acide ascorbique $C_6H_8O_6(aq)$ et le diiode $I_2(aq)$.

Les deux couples concernés sont : $C_6H_8O_6(aq) + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = C_6H_6O_6(aq)$ et $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^-_{(aq)}$.

La réaction étudiée est donc d'équation : $C_6H_8O_6(aq) + I_2(aq) \rightarrow C_6H_6O_6(aq) + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)}$.

La réaction de titrage est la réaction entre le diiode $I_2(aq)$ et le thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$.

Les deux couples concernés sont : $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^-_{(aq)}$ et $S_4O_6^{2-}(aq) + 2 e^- = 2 S_2O_3^{2-}(aq)$.

La réaction de titrage est donc d'équation : $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$.

Q41. On note n_a la quantité d'acide ascorbique dans la solution (a) : $n_a = C_a V_a$.

On en prend un cinquième dans l'erenmeyer.

La réaction entre l'acide ascorbique et le diiode est totale avec le diiode en excès, d'où : $n_{i,exc} = n_i - \frac{n_a}{5}$.

On a donc : $n_{i,exc} = C_i V_i - \frac{n_a}{5}$.

La réaction de titrage permet d'écrire : $\frac{n_{i,exc}}{1} = \frac{n_t}{2}$. Et donc : $n_{i,exc} = \frac{C_t V_t}{2}$.

On a donc au final : $n_a = 5(C_i V_i - n_{i,exc}) = 5\left(C_i V_i - \frac{C_t V_t}{2}\right)$.

Q42. Le degré de pureté de (p) est : $p = \frac{m_a}{m} = \frac{n_a M_a}{m} = \frac{5}{m} \left(C_i V_i - \frac{C_t V_t}{2}\right) (8M_H + 6M_C + 6M_O)$.

AN. $p = \frac{5}{500 \cdot 10^{-3}} \left(4,92 \cdot 10^{-2} \times 30,0 \cdot 10^{-3} - \frac{9,49 \cdot 10^{-2} \times 19,4 \cdot 10^{-3}}{2}\right) (8 \times 1 + 6 \times 12 + 6 \times 16) = 0,978$.

Le degré de pureté de la poudre (p) est donc de 97,8 %.

FIN DE LA CORRECTION