

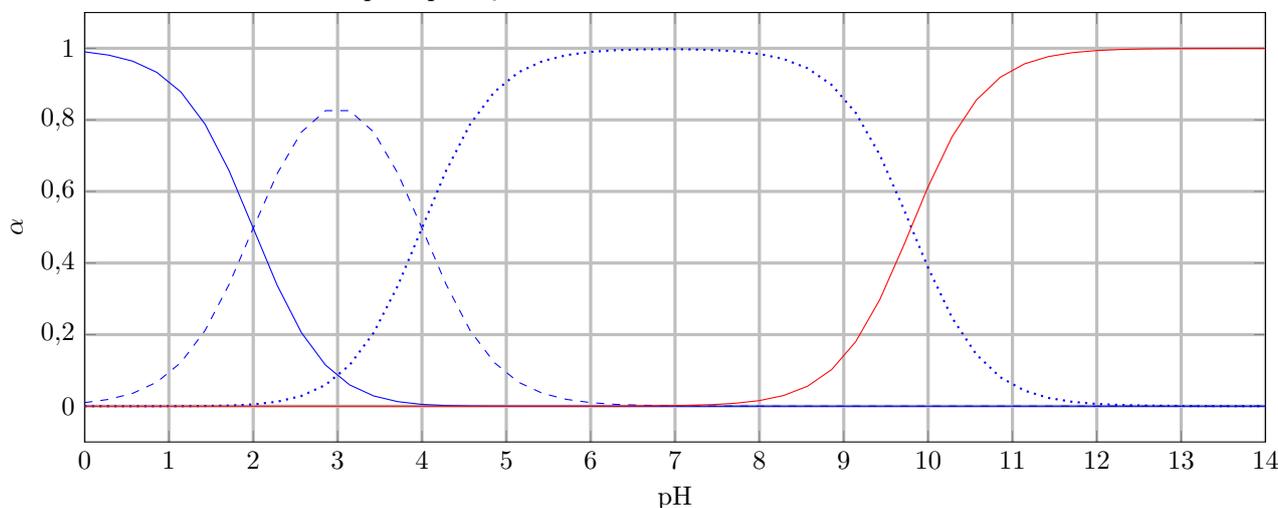
DS5 du 1/2 : Physique-chimie (3h)

Il sera accordé la plus grande importance au soin apporté à la copie ainsi qu'aux consignes suivantes :

- Chaque exercice sera traité sur une copie double séparée.
- Vous laisserez un espace au début de votre devoir pour la correction.
- Chaque réponse devra être formulée à l'aide d'une phrase verbale (sujet - verbe - complément).
- Les formules littérales doivent être **encadrés** et les applications numériques **soulignées**.
- La calculatrice est **autorisée**, le téléphone interdit.
- Vous veillerez à ne pas mélanger valeur numérique et expression littérale.

Exercice 1 : Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique

On s'intéresse ici aux propriétés acidobasiques de l'acide aspartique noté AH_3^+ et plus généralement aux aspects théoriques et pratiques des réactions acide-base. Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{A1} , K_{A2} et K_{A3} , numérotées par force décroissante de l'acide du couple. On montre le diagramme de distribution d'une solution à la concentration totale en acide aspartique $C_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

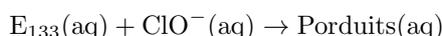


- Q.1** Relever graphiquement les valeurs de $\text{p}K_{A1}$, $\text{p}K_{A2}$ et $\text{p}K_{A3}$,
- Q.2** Pour une solution de $\text{pH}=5,0$, quelles approximations peut-on faire pour les concentrations ? Calculer $[\text{AH}_2]$.
- Q.3** Pour une solution de $\text{pH}=3,5$, quelles approximations peut-on faire pour les concentrations ? Calculer $[\text{AH}_2]$.
- Q.4** Déterminer l'état d'équilibre d'une solution où on ajoute à de l'eau distillé de l'acide aspartique qu'on a ajouté sous la forme AH_2 à la concentration C_0 .
- Q.5** Calculer à 0,1 près, la valeur du pH de la solution.
- Q.6** Montrer que ce premier résultat permet de déterminer l'ordre de grandeur de la concentrations de A^{2-} .

Exercice 2 : Suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d'hypochlorite de sodium

L'eau de Javel est une solution aqueuse à base d'ions hypochlorite ClO^- capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite, d'équation

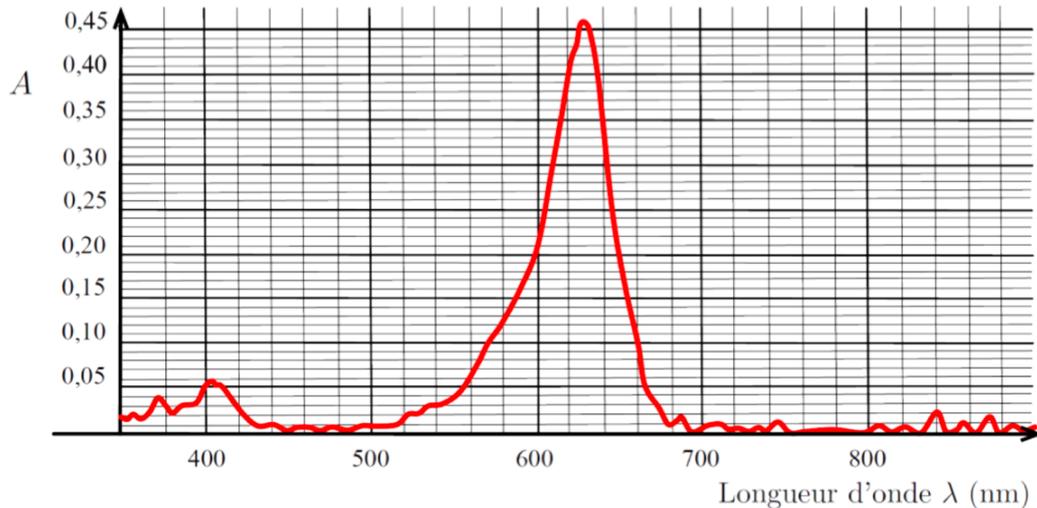


où $\text{Produit}(\text{aq})$ est un ensemble de produits incolores. La cinétique de de la réaction est suivie par spectrophotométrie UV-visible en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction r peut se mettre sous la forme :

$$r = k [\text{E}_{133}]^a [\text{ClO}^-]^b$$

Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égales à 298 K, le milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

La figure ?? trace le spectre UV-Visible d'une solution de bleu brillant E133 à $[E_{133}] = 3,78 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Q.1** Donner l'expression de la loi de Beer-Lambert pour une solution de bleu brillant E133, en précisant la signification des différentes grandeurs et leurs unités respectives.
- Q.2** Grâce au spectre ci-dessous, évaluer le coefficient caractéristique du bleu brillant apparaissant dans la loi de Beer-Lambert, à la longueur d'onde du maximum d'absorption, $\lambda = 630 \text{ nm}$.
- Q.3** En quoi est-il judicieux de suivre la réaction de décomposition du bleu brillant par spectroscopie UV-Visible ? Pourquoi choisit-on cette longueur d'onde de travail ?

À l'instant $t = 00 \text{ min}$, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de bleu brillant E133 de concentration molaire $C_0 = 4,72 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_1 = 1,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ClO^- à $C_1 = 13,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Q.4** Déterminer les concentrations initiales $[E_{133}]_0$ et $[\text{ClO}^-]_0$. Les évaluer en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Q.5** Établir le tableau d'avancement de la réaction et en déduire une simplification de la loi de vitesse.

Les résultats du suivi cinétique en absorbance à 298 K sont rassemblés dans le tableau suivant :

t en (min)	0	2,5	5,0	7,5	10
A	0,560	0,264	0,133	0,066	0,033

- Q.6** On suppose que $a = 1$, quelle relation est linéaire par rapport au temps ? Justifier.
- Q.7** Utiliser votre calculatrice pour vérifier que l'ordre partiel de la réaction est bien d'ordre 1. Vous reporterez les résultats de la régression linéaire.
- Q.8** Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$.

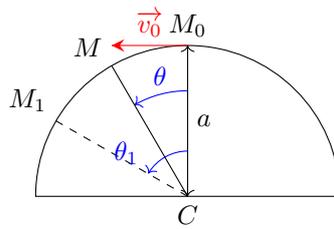
Afin de déterminer l'ordre partiel b , par rapport aux ions hypochlorite ClO^- , on réalise la même expérience que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium de concentration molaire $C_1 = 6,65 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:

t en (min)	0	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15
A	0,560	0,391	0,275	0,192	0,134	0,094	0,066

- Q.9** Calculer les nouvelles concentrations initiales $[E_{133}]_0$ et $[\text{ClO}^-]_0$.
- Q.10** À partir des données expérimentales, évaluer le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}^{\text{bis}}$ et le comparer à $t_{\frac{1}{2}}$. En déduire la valeur de b .
- Q.11** Au final, déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant à 298 K , à partir de la première expérience. Attention aux unités.

Exercice 3 : Glissade sur un igloo

Le référentiel terrestre est considéré comme galiléen. Un pingouin, assimilé à un point matériel M de masse m , mobile sur la surface d'un igloo sphérique S , de centre C et de rayon a , subit de la part de celui-ci une action de contact sans frottements. Le pingouin M quitte le sommet de l'igloo avec la vitesse v_0 , il glisse sur l'igloo puis décolle en M_1 .



- Q.1 Déterminer $v(\theta)$ la norme de la vitesse du point M à l'angle θ en fonction de θ, g, a et v_0 .
- Q.2 Déterminer l'équation du mouvement vérifiée par θ en appliquant le théorème de la puissance cinétique tant que le pingouin reste en contact avec la sphère.
- Q.3 Déterminer l'expression de la réaction normale du support $\|\vec{R}_N\|$ en fonction de θ, m, g, a et v_0 .
- Q.4 Calculer la réaction à $t = 0$. En déduire que si $v_0 > V_{lim}$ que l'on déterminera, le pingouin quitte l'igloo dès le sommet. On se place dans le cas $v_0 < V_{lim}$. Calculer l'angle θ_1 pour lequel le pingouin quitte l'igloo.

Exercice 4 : Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse des particules chargées avec une telle précision qu'il peut servir à déterminer des compositions isotopiques. Dans cet exercice, on montre qu'il permet de déterminer la composition isotopique du mercure.

Une source émet des ions mercure $^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$ et $^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$. Ces ions passent dans le spectromètre de masse où ils sont accélérés puis séparés afin de mesurer leur rapport isotopique.

Données :

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • $d = 1,00 \text{ m}$; • $U = 1,00 \times 10^4 \text{ V}$; • $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$; • unité de masse atomique $1u = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (masse d'un nucléon) ; | <ul style="list-style-type: none"> • $E_1 = 5,3 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$; • $B_1 = 0,383 \text{ T}$; • $B_2 = 0,200 \text{ T}$; • $F_3O_1 = 1,44 \text{ m}$; • $F_3O_2 = 1,45 \text{ m}$. |
|---|---|

Accélération des ions.

Des ions de masse m et de charge $q > 0$ sont émis par une source située en F_1 , sans vitesse initiale. Ils sont accélérés entre F_1 et F_2 par une différence de potentiel U appliquée entre les plaques conductrices P_1 et P_2 .

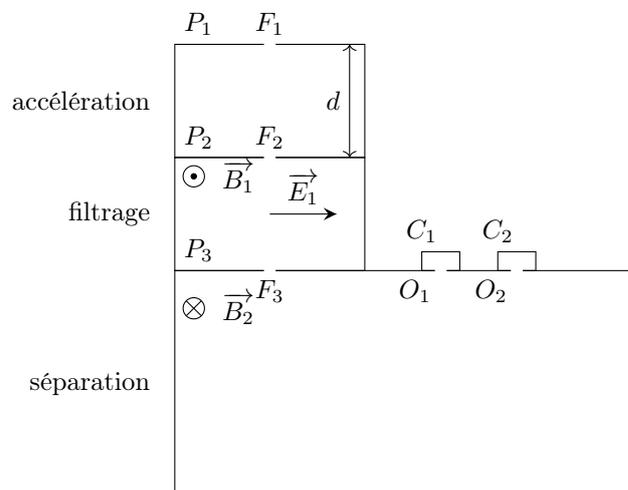
- Q.1 Préciser la plaque de potentiel le plus élevé et représenter sur le schéma le champ accélérateur \vec{E}_0 qui règne dans l'entrefer séparant F_1 et F_2 . Calculer numériquement $\|\vec{E}_0\|$.
- Q.2 Établir l'expression littérale de la vitesse v_0 des ions sur la plaque P_2 .
- Q.3 Calculer numériquement v_{01} et v_{02} , les vitesses respectives des ions $^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$ et $^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$ à leur arrivée en F_2 .

Étant donné que l'hypothèse de vitesse nulle en F_1 est difficile à réaliser en pratique, il existe une certaine dispersion des vitesses en F_2 et il est nécessaire de réaliser un filtrage en vitesse pour améliorer les performances de l'appareil.

Filtre de vitesse.

Les ions traversent la plaque P_2 par la fente F_2 avec un vecteur vitesse perpendiculaire à P_2 . Ils entrent dans l'espace séparant P_2 et P_3 où règnent :

- un champ \vec{E}_1 uniforme situé dans le plan du schéma et parallèle à P_2 ;
- un champ \vec{B}_1 uniforme perpendiculaire au plan du schéma.



- Q.4 Sous quelle condition les ions peuvent-ils avoir une trajectoire rectiligne les amenant des F_2 à F_3 ?
- Q.5 En déduire que seuls les ions de vitesse $v_0 = \frac{\|\vec{E}_1\|}{\|\vec{B}_1\|}$ parviennent en F_3 .
- Q.6 Calculer numériquement cette vitesse et en déduire quel isotope du mercure parvient en F_3 avec ces réglages.

Pour mesurer la composition isotopique du mercure, on règle valeur de \vec{E}_1 pour assurer le passage de ${}^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$ pendant 1 min puis on change sa valeur pour que les ions ${}^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$ passent pendant 1 min. Pendant cette opération, la valeur de \vec{B}_1 reste constante.

Séparation des ions.

Après F_3 , les ions pénètrent dans une région où ne règne qu'un champ magnétique uniforme \vec{B}_2 normal au plan du schéma. Ils sont déviés vers les collecteurs C_1 et C_2 .

Q.7 Montrer que le mouvement d'un ion dans cette région est uniforme.

Q.8 Sachant que la trajectoire des ions est circulaire, déterminer son rayon R_1 pour les ions ${}^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$ et R_2 pour les ions ${}^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$.

Q.9 Déterminer le collecteur (C_1 ou C_2) qui reçoit ${}^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$ et celui qui reçoit ${}^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$.

Q.10 La distance δ qui sépare les points O_1 et O_2 paraît-elle suffisante pour installer des détecteurs de particules ?

Q.11 Les quantités de charges reçues en 1 minute par les collecteur C_1 et C_2 sont $Q_1 = 1,20 \times 10^{-7}$ C et $Q_2 = 3,5 \times 10^{-8}$ C. Déterminer la composition du mélange d'ion et en déduire la masse atomique du mercure.

... **FIN** ...