

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

### Solution de l'exercice 1 : Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique

**Q.1** Dans l'ordre de l'augmentation du pH, on a la première courbe non nulle qui est celle de  $\text{AH}_3^+$ , puis  $\text{AH}_2$ , puis  $\text{AH}^-$ , et enfin  $\text{A}^{2-}$ .

On lit sur le diagramme de distribution les différents  $\text{p}K_A$  :  $\text{p}K_{A1} = 2,0$ ,  $\text{p}K_{A2} = 4,0$  et  $\text{p}K_{A3} = 9,8$

**Q.2** On à l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{AH}_3^+] + [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C_0$$

À  $\text{pH} = 5$  on a  $\text{pH} < \text{p}K_{A3} - 4$  et  $\text{pH} = \text{p}K_{A1} + 2$  on donc comme espèces majoritaires :  $[\text{AH}_2] = 100 [\text{AH}_3^+]$ ,  $[\text{AH}^-] > 10^4 [\text{A}^{2-}]$ .

On peut donc faire l'approximation :  $[\text{AH}_3^+] \ll [\text{AH}_2]$  et  $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{AH}^-]$

donc l'équation de conservation de la matière devient :  $[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] \approx C_0$

Or d'après l'expression de  $K_{A2}$  on sait que :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}\right) \iff [\text{AH}^-] = [\text{AH}_2] 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}$$

On peut alors remplacer dans l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] = [\text{AH}_2] \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}\right) \approx C_0 \iff [\text{AH}_2] \approx \frac{C_0}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}} = 0,91 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Q.3** On à l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{AH}_3^+] + [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C_0$$

À  $\text{pH} = 3,5$  on a  $\text{pH} < \text{p}K_{A3} - 6$  on donc comme espèce majoritaire :  $[\text{AH}^-] > 10^6 [\text{A}^{2-}]$ . On peut donc faire l'approximation :  $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{AH}^-]$

donc l'équation de conservation de la matière devient :  $[\text{AH}_3^+] + [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] \approx C_0$

Or d'après l'expression de  $K_{A2}$  on sait que :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}\right) \iff [\text{AH}^-] = [\text{AH}_2] 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}$$

Et d'après l'expression de  $K_{A1}$  on sait que :

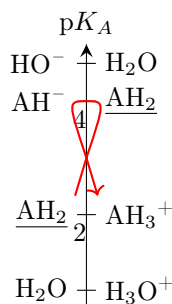
$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}_3^+]}\right) \iff [\text{AH}_3^+] = [\text{AH}_2] 10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}}$$

On peut alors remplacer dans l'équation de conservation de la matière :

$$[\text{AH}_3^+] + [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] = [\text{AH}_2] \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}} + 10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}}\right) \approx C_0$$

$$[\text{AH}_2] \approx \frac{C_0}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}} + 10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}}} = 7,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Q.4** On fait une échelle des  $\text{p}K_A$  des espèces introduites en solution :



On a alors la réaction de dismutation :  $2\text{AH}_{2(\text{aq})} = \text{AH}_{3^+(\text{aq})} + \text{AH}_{(\text{aq})}^-$  qui est prépondérante.

**Q.5** On effectue un tableau d'avancement de la réaction prépondérante :

	$2\text{AH}_{2(\text{aq})}$	=	$\text{AH}_{3^+(\text{aq})}$	+	$\text{AH}_{(\text{aq})}^-$
EI	$C_0$		0		0
EF	$C_0 - 2x_{eq}$		$x_{eq}$		$x_{eq}$

Donc à l'équilibre on a  $[\text{AH}_{3^+}] = [\text{AH}^-]$ .

Or d'après les expressions de  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}_{3^+}]}\right) \text{ et } \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}\right)$$

on a alors :  $2\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_{3^+}]}\right) = 3,0$

**Q.6** D'après le tableau d'avancement précédent on a :

$$K^\circ = \frac{a(\text{AH}_{3^+(\text{aq})})a(\text{AH}_{(\text{aq})}^-)}{a(\text{AH}_{2(\text{aq})})^2} = \frac{x_{eq}^2}{(C_0 - 2x_{eq})^2} \implies x_{eq} \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

or d'après l'expression de  $K_{A3}$  on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log\left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]}\right) \iff [\text{A}^{2-}] = x_{eq} 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A3}} \approx 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Solution de l'exercice 2 : Suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d'hypochlorite de sodium

**Q.1** La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance  $A$  :  $A = \epsilon l [\text{E}_{133}]$

avec  $\epsilon$  le coefficient d'absorptivité molaire en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  la longueur de la cuve en cm et  $[\text{E}_{133}]$  la concentration molaire de  $\text{E}_{133(\text{aq})}$  en solution en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q.2** On lit sur le spectre que  $A(\lambda = 630 \text{ nm}) \approx 0,45$ , d'après les données de l'énoncé on en déduit que :

$$\epsilon(\lambda = 630 \text{ nm}) = \frac{A(\lambda = 630 \text{ nm})}{l [\text{E}_{133}]} \quad \text{AN : } \underline{\epsilon(\lambda = 630 \text{ nm}) = 1,19 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

**Q.3** On choisit de suivre la réaction de décomposition car seul  $\text{E}_{133}$  est coloré, on peut donc suivre la décomposition en suivant le spectre d'absorption. On choisit le maximum pour avoir une incertitude minimale lors du suivi.

**Q.4** On effectue une dilution on a donc :  $[\text{E}_{133}]_0 = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_1}$  AN :  $[\text{E}_{133}]_0 = 4,54 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et  $[\text{ClO}^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_0 + V_1}$  AN :  $[\text{ClO}^-]_0 = 2,32 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q.5** On effectue le tableau d'avancement de la réaction :

	$\text{E}_{133(\text{aq})}$	+	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	$\rightarrow$	Produits(aq)
$t = 0 \text{ s}$	$[\text{E}_{133}]_0$		$[\text{ClO}^-]_0$		
$t$ quelconque	$[\text{E}_{133}]_0 - x(t)$		$[\text{ClO}^-]_0 - x(t) \approx [\text{B}]_0$		
$t \rightarrow +\infty$	$[\text{E}_{133}]_0 - x_f = 0$		$[\text{ClO}^-]_0 - x_f$		

Or comme on a  $[\text{E}_{133}]_0 \ll [\text{ClO}^-]_0$  on peut alors supposer que  $[\text{ClO}^-](t) \approx [\text{ClO}^-]_0$  on obtient alors :

$$r \approx k [\text{ClO}^-]_0^b [\text{E}_{133}]^a = k_{ap} [\text{E}_{133}]^a$$

**Q.6** Si on suppose que  $a = 1$  on obtient l'équation différentielle :

$$r = -\frac{d[E_{133}]}{dt} = k_{ap}[E_{133}] \implies \frac{d[E_{133}]}{[E_{133}]} = -k_{ap}dt \implies \int_{[E_{133}]_0}^{[E_{133}](t)} \frac{1}{[E_{133}]} d[E_{133}] = \int_0^t -k_{ap}dt$$

En intégrant on obtient la relation linéaire par rapport au temps :

$$\boxed{\ln \frac{[E_{133}](t)}{[E_{133}]_0} = -k_{ap}t} \text{ soit } \boxed{\ln \frac{A(t)}{A(t=0)} = -k_{ap}t}$$

**Q.7** On effectue la régression linéaire suivant :  $\ln \frac{A(t)}{A(t=0)} = -k_{ap}t$  On trouve  $k_{ap} = 4,08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

**Q.8** Soit  $A(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{A(t=0)}{2}$  alors :  $\ln \frac{1}{2} = -k_{ap}t_{\frac{1}{2}} \implies \boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_{ap}}}$  AN :  $t_{\frac{1}{2}} \approx 2,5 \text{ min}$

**Q.9** On effectue une dilution on a donc :  $\boxed{[\text{ClO}^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_0 + V_1}}$  AN :  $[\text{ClO}^-]_0 = 1,16 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q.10** D'après les données expérimentales on voit que  $t_{\frac{1}{2}}^{bis} \approx 5 \text{ min}$  donc  $\frac{t_{\frac{1}{2}}^{bis}}{t_{\frac{1}{2}}} \approx 2$

or  $t_{\frac{1}{2}}^{bis} = \frac{\ln 2}{k_{ap}^{bis}}$  on a alors :  $\frac{t_{\frac{1}{2}}^{bis}}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{k_{ap}}{k_{ap}^{bis}} = \left( \frac{[\text{ClO}^-]_0}{[\text{ClO}^-]_0^{bis}} \right)^b = 2^b = 2 \implies \boxed{b = 1}$

**Q.11** On peut alors calculer  $\boxed{k = \frac{k_{ap}}{[\text{ClO}^-]_0}}$  AN :  $k = 9,47 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### Solution de l'exercice 3 : Glissade sur un igloo

**Q.1** Système :  $\{M(m)\}$

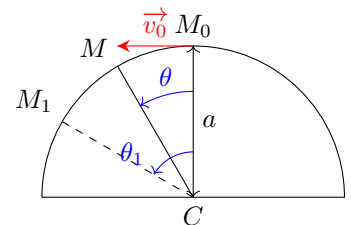
Référentiel : Terrestre supposé galiléen

Bilan :

- $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$
- $\vec{R}_N = R_N\vec{u}_r$

**TEC** :  $\Delta \mathcal{E}_c = W_{M_0 \rightarrow M}(\vec{P}) + W_{M_0 \rightarrow M}(\vec{R}_N) = +mga(1 - \cos(\theta))$

$$\frac{1}{2}mv^2(\theta) - \frac{1}{2}mv_0^2 = mga(1 - \cos(\theta)) \implies \boxed{v(\theta) = \sqrt{v_0^2 + 2ga(1 - \cos(\theta))}}$$



**Q.2** TPC :  $\frac{d\mathcal{E}_c}{dt} = \mathcal{P}(\vec{P}) + \mathcal{P}(\vec{R}_N)$

$$\frac{1}{2}ma^2 \frac{d\dot{\theta}^2}{dt} = -mga\dot{\theta}\vec{u}_z \cdot \vec{u}_{\theta} \implies ma^2\ddot{\theta} = -mga \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) \implies \boxed{\ddot{\theta} + \frac{g}{a} \sin(\theta) = 0}$$

**Q.3** PFD :  $m\vec{a}(M)_{\mathcal{R}} = \vec{P} + \vec{R}_N \iff -ma\dot{\theta}^2\vec{u}_r + ma\ddot{\theta}\vec{u}_{\theta} = -mg\vec{u}_x + R_N\vec{u}_r$

On projette sur  $\vec{u}_r$  :  $-m\frac{v^2(\theta)}{a} = -mg \cos(\theta) + R_N \iff \boxed{R_N = 3mg \cos(\theta) - m\frac{v_0^2}{a} - 2mg}$

**Q.4** Pour  $\theta = 0$  on décolle si :  $R_N(\theta = 0) \leq 0 \iff mg - m\frac{v_0^2}{a} \leq 0 \iff \boxed{v_0 \geq \sqrt{\frac{g}{a}} = V_{lim}}$

Si  $v < V_{lim}$  alors on cherche  $R_N(\theta_1) = 0$  :  $3mg \cos(\theta_1) - m\frac{v_0^2}{a} - 2mg = 0 \iff \cos(\theta_1) = \frac{v_0^2}{3ga} + \frac{2}{3} \iff$

$$\boxed{\theta_1 = \arccos\left(\frac{v_0^2}{3ga} + \frac{2}{3}\right)}$$

### Solution de l'exercice 4 : Spectromètre de masse

**Q.1** On a la relation  $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$  comme les ions sont chargés positivement, le champ électrique doit être de de  $F_1$  vers  $F_2$  donc le potentiel le plus élevé est sur la plaque  $P_1$ . On a la relation :

$$\boxed{\|\vec{E}_0\| = \frac{U}{d}} \quad \text{AN : } \|\vec{E}_0\| = 1,00 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

**Q.2 Système :** Ion de masse  $m$  et de charge  $q$  assimilé à un points  $M$

**Référentiel :** terrestre supposé galiléen.

**Bilan des forces :**  $\vec{F}_{L0} = q\vec{E}_0$  d'énergie potentielle  $E_p = qV$  et  $\vec{P}$  est négligé. **TEM :**  $E_m(F_1) = E_m(F_2)$

$$\iff \Delta E_c = -\Delta E_p \iff \frac{1}{2}mv_0^2 = -q(-U) \implies \boxed{v_0 = \sqrt{\frac{2qU}{m}}}$$

**Q.3** Soit  $m_1 = 200u$  avec  $q = 2e$  et  $m_2 = 202u$  avec  $q = 2e$ :

$$\underline{v_{01} = 1,383 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \quad \text{et} \quad \underline{v_{02} = 1,377 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

**Q.4** Pour que la trajectoire soit rectiligne le système doit être pseudo-isolé.

**Q.5** On doit donc avoir  $\vec{F}_{L1} = q\vec{E}_1 + qv_0 \vec{v} \wedge \vec{B}_1 = \vec{0}$  en projetant sur l'axe de  $\vec{E}_1$  on obtient :

$$q\|\vec{E}_1\| - qv_0\|\vec{B}_1\| = 0 \implies \boxed{v_0 = \frac{\|\vec{E}_1\|}{\|\vec{B}_1\|}}$$

Tous les ions dont la vitesse est différence de  $v_0$  seront dévié de la trajectoire rectiligne.

**Q.6** AN :  $v_0 = 1,384 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  avec ces réglages, c'est l'isotope  $^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$  qui partvient en  $F_3$ .

**Q.7 Bilan des forces :**  $\vec{F}_{L2} = q\vec{v} \wedge \vec{B}_2$  avec  $\mathcal{P}(\vec{F}_{L2}) = q\vec{v} \wedge \vec{B}_2 \cdot \vec{v} = 0$

**TPC :**  $\frac{dE_c}{dt} = 0 \iff E_c = C^{te} \implies v^2 = C^{te}$  donc le mouvement est uniforme.

**Q.8 Coordonnées :** On se place dans le repère de Frenet  $\vec{v} = v\vec{u}_T$  et  $\vec{a} = \frac{dv}{dt}\vec{u}_T + \frac{v^2}{R}\vec{u}_N$

**PFD :**  $m\vec{a} = \vec{F}_{L2} \iff m\frac{v_0^2}{R}\vec{u}_N = qv_0\|\vec{B}_2\|\vec{u}_N$

$$\boxed{R = \frac{mv_0}{q\|\vec{B}_2\|}} \quad \text{AN : } \underline{R_1 = 0,722 \text{ m}} \quad \text{et} \quad \underline{R_2 = 0,726 \text{ m}}$$

**Q.9**  $C_1$  reçoit l'isotope dont le rayon de la trajectoire sera le plus petit donc  $R_1$  soit l'isotope  $^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$  et  $C_2$  l'isotope  $^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$ .

**Q.10** Soit  $\delta = 2R_2 - 2R_1 = 8 \text{ mm}$  est la distance nécessaire pour installer les détecteurs.

**Q.11** Soit  $Q_1 = N_1 \times 2e$  et  $Q_2 = N_2 \times 2e$  on en déduit :

$$x(^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}) = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 0,774 \quad \text{et} \quad x(^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}) = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = 0,226$$

On obtient alors :  $M(\text{Hg}) = x(^{200}_{80}\text{Hg}^{2+})\frac{m_1}{\mathcal{N}_A} + x(^{202}_{80}\text{Hg}^{2+})\frac{m_2}{\mathcal{N}_A} = 200,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

... **FIN** ...