



DS4 – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

21.12.2017

Problème 1 – Autour de l'eau de Javel

1. L'élément chlore

1.1 Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

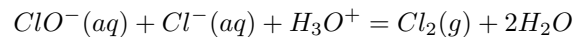
1.2 Le chlore, comme le fluor, le brome et l'iode entre autres, appartient à la famille des halogènes.

1.3 Représentations de Lewis du dichlore Cl_2 et de l'acide hypochloreux $HClO$.



2. L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions Cl^- et ClO^- . Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273 K, 1,013 bar) suivant la réaction totale :



2.1 Quantité de dichlore libérable par un litre d'eau de Javel commerciale à 48 « degrés chlorométriques ».

$$n_{Cl_2} = \frac{V_{Cl_2}}{V_m}$$

avec V_m le volume molaire dont on connaît la valeur (22,4 L) où dont on peut calculer la valeur à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

A.N. : $P = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 273 \text{ K}$ donne $V_m = 22,4 \text{ L}$.

On en déduit : $n_{Cl_2} = \underline{2,14 \text{ mol}}$.

2.2 Concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions ClO^- de cette eau de Javel.

D'après l'équation-bilan, la quantité de matière de dichlore formée est égale à la quantité de matière d'ions hypochlorite qui a disparue. La réaction étant totale, la quantité de matière d'ions d'ions hypochlorite qui a disparue est celle présente initialement donc :

$$n_{ClO^-,0} = n_{Cl_2}$$

et donc pour $V = 1 \text{ L}$:

$$[ClO^-]_0 = \frac{n_{Cl_2}}{V}$$

A.N. : $[ClO^-]_0 = \underline{2,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

3. Décontamination des eaux de piscine par l'eau de Javel

- 3.1 Déterminons le volume d'eau de Javel commerciale à verser dans le bassin pour apporter 10 mg d'ions ClO^- par litre d'eau.

Cela signifie que la concentration massique t en ions ClO^- doit être égale à $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Or

$$t = \frac{m_{ClO^-}}{V_b}$$

avec :

$$m_{ClO^-} = n_{ClO^-} M_{ClO^-}$$

La quantité de matière n_{ClO^-} est apportée à l'eau par adjonction d'un volume V_j d'eau de Javel de concentration $c_j = 2,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où :

$$n_{ClO^-} = c_j V_j$$

et donc :

$$t = \frac{c_j V_j M_{ClO^-}}{V_b}$$

soit :

$$V_j = \frac{t V_b}{c_j M_{ClO^-}}$$

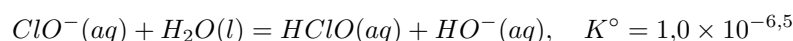
A.N. : $V_j = 5,44 \text{ L}$.

- 3.2 Concentration résiduelle en $[ClO^-]_i$ ions hypochlorite.

$$[ClO^-]_i = 90\% \frac{t}{M_{ClO^-}}$$

A.N. : $[ClO^-]_i = 1,94 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 3.3 L'ion ClO^- est une base et réagit donc avec l'eau suivant l'équation de réaction :



Déterminer la concentration en $HClO$ à l'équilibre revient à déterminer l'état final du système. On réalise un bilan de matière en dressant un tableau d'avancement puis en appliquant la loi d'action de masse (réaction très limitée car $K^\circ \ll 1 \times 10^{-4}$). Le volume du système ne variant pas au cours du temps, on peut raisonner en avancement volumique x .

x	$ClO^-(aq)$	$+H_2O(l)$	$= HClO(aq)$	$+HO^-(aq)$
0	$[ClO^-]_i$	excès	0	0
x_f	$[ClO^-]_i - x_f$	excès	x_f	x_f

Loi d'action de masse appliqué à cette équilibre :

$$Q_{eq} = K^\circ$$

$$\text{avec } Q_{eq} = \frac{[HClO]_{eq}[HO^-]_{eq}}{[ClO^-]_{eq} c^\circ}$$

d'où :

$$\frac{[HClO]_{eq}[HO^-]_{eq}}{[ClO^-]_{eq} c^\circ} = K^\circ$$

$$\Leftrightarrow \frac{x_f^2}{([ClO^-]_i - x_f) c^\circ} = K^\circ$$

Comme $K^\circ \ll 10 \times 10^{-4}$, on peut faire l'approximation que l'avancement est négligeable devant la concentration initiale en réactif : $[ClO^-]_i - x_f \approx [ClO^-]_i$, et ainsi s'épargner la résolution d'une équation du second degré.

$$\Rightarrow \frac{x_f^2}{[ClO^-]_i c^\circ} \approx K^\circ$$

$$\Leftrightarrow \boxed{x_f \approx \sqrt{K^\circ c^\circ [ClO^-]_i}}$$

A.N. : $x_f = 2,48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

☞ $x_f \ll [ClO^-]_i$, donc l'approximation $[ClO^-]_i - x_f \approx [ClO^-]_i$ n'est pas absurde.

On en déduit $[HClO]_{eq} = 2,48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De même $[HO^-]_{eq} = 2,48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3.4 Sachant que :



Déterminons le pH de la solution à l'équilibre.

La réaction des ions ClO^- crée des ions HO^- ce qui modifie la concentration en ions H_3O^+ via l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. En appliquant la loi d'action de masse à l'autoprotolyse de l'eau, il vient :

$$\frac{[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{(c^\circ)^2} = K_e$$

avec $[HO^-]_{eq} \approx 2,48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car la réaction est très limitée dans le sens direct.

D'où :

$$\boxed{[H_3O^+]_{eq} = \frac{K_e}{[HO^-]_{eq}} (c^\circ)^2}$$

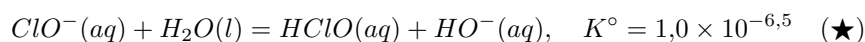
et donc ; sachant que $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^\circ}\right)$:

$$\boxed{pH = -\log K_e - \log\left(\frac{c^\circ}{[HO^-]_{eq}}\right)}$$

A.N. : $pH = 8,4$

La solution est basique. Le contraire eût été surprenant puisqu'on ajoutée une base à de l'eau pure.

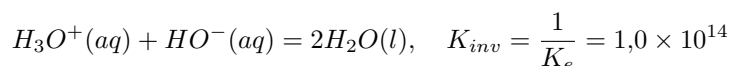
3.5 Considérons la réaction :



Initialement ($pH = 8,4$), le système est à l'équilibre et donc :

$$Q_{eq} = K^\circ$$

L'ajout d'ions H_3O^+ consomme des ions HO^- via la réaction quantitative :



Alors le quotient réactionnel relatif à (\star) diminue. Alors, juste après l'ajout d'acide :

$$Q < K^\circ$$

Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de façon à ce que $Q \rightarrow K^\circ$. Donc Q augmente donc la concentration en acide hypochloreux augmente.

Problème 2 – Modèle de Winkessel du système cardiovasculaire

On cherche à décrire de manière globale le système artériel du corps humain.

1. Modèle électrique du système artériel

Modèle hydraulique	Modèle électrique
Volume du sang V	Charge électrique q
Débit volumique $D = \frac{dV}{dt}$	Intensité électrique $i = \frac{dq}{dt}$
Pression p	Potentiel électrique ϕ

FIGURE 1 – Analogies entre système cardiovasculaire et circuit électrique

On peut alors représenter le système artériel par le circuit fig.2.

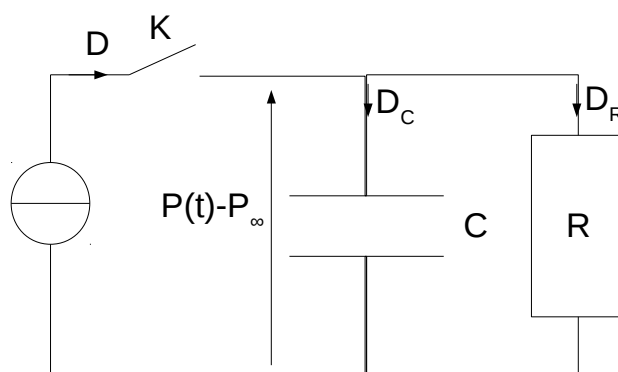


FIGURE 2 – Modèle de Winkessel du système artériel. $P(t)$ est la pression de l'aorte, P_∞ est la pression asymptotique au bout du système artériel. D est le débit volumique sanguin, supposé stationnaire, en provenance du ventricule gauche. L'interrupteur K modélise la valve aortique du ventricule gauche : K est ouvert lorsque la valve est fermée et réciproquement.

1.1 Sur le schéma fig.2, le générateur modélise le cœur, l'interrupteur la valve aortique.

1.2 P est l'analogue du potentiel électrique, D est l'analogue du courant. Par une analogie avec la loi d'Ohm $u = \Delta\phi = Ri$, on peut écrire :

$$\Delta P = RD_R$$

1.3 La relation :

$$D_C = C \frac{dP}{dt}$$

s'obtient par analogie avec la loi de fonctionnement d'un condensateur idéal $i_c = C \frac{du}{dt}$.

2. Battements du cœur

2.1 Diastole

2.1.1 Durant la diastole, la valve aortique est fermée donc le sang n'est pas transféré du cœur vers l'aorte donc l'interrupteur K est ouvert.

2.1.2 Equation différentielle vérifiée par la pression $P(t)$.

On raisonne sur le schéma de la figure 2, interrupteur K ouvert. Loi des noeuds :

$$D_R + D_C = 0$$

avec $D_R = \frac{P(t) - P_\infty}{R}$ et $D_C = C \frac{dP(t)}{dt}$:

$$\boxed{\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t) - P_\infty}{\tau} = 0}$$

Equation d'évolution analogue à celle d'un circuit (R, C) du premier ordre.

2.1.3 Solution générale :

$$P(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + P_\infty$$

Par analogie avec la tension aux bornes d'un condensateur, on peut supposer la pression $P(t)$ continue. En particulier à $t = t_s$:

$$P(t_s^+) = P(t_s^-) \Leftrightarrow Ae^{-\frac{t_s}{\tau}} + P_\infty = P_m \Leftrightarrow A = (P_m - P_\infty)e^{\frac{t_s}{\tau}}$$

Finalement, durant la diastole :

$$\boxed{P(t) = (P_m - P_\infty)e^{-\frac{t-t_s}{\tau}} + P_\infty}$$

2.2 Systole. Le ventricule gauche se contracte et éjecte du sang dans le réseau artériel. On pose $t = 0$ au début de la systole. On suppose le débit volumique D venant du coeur stationnaire durant la systole. On pose $P(t = 0) = P_0$.

2.2.1 Durant la systole, le sang provenant du coeur pénètre dans l'aorte donc l'interrupteur K est fermé.

2.2.2 Equation différentielle vérifiée par la pression $P(t)$.

On raisonne sur le schéma de la figure 2, interrupteur K fermé. Loi des noeuds :

$$D_R + D_C = D$$

avec $D_R = \frac{P(t) - P_\infty}{R}$ et $D_C = C \frac{dP(t)}{dt}$:

$$\boxed{\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t) - P_\infty}{\tau} = \frac{D}{C}}$$

2.2.3 Solution :

$$P(t) = P_\infty + R.D + Be^{-\frac{t}{\tau}}$$

Déterminons la constante d'intégration B par continuité de $P(t)$ à $t = 0$:

$$P(0^+) = P(0^-) \Leftrightarrow P_\infty + R.D + B = P_0 \Leftrightarrow B = P_0 - P_\infty - R.D$$

Finalement, durant la systole :

$$\boxed{P(t) = (P_0 - P_\infty - R.D)e^{-\frac{t}{\tau}} + P_\infty + R.D}$$

2.3 Pression artérielle $P(t)$ en fonction du temps durant deux battements cardiaques : fig.3.

2.4 Exprimons la pression systolique P_m et la pression la pression diastolique P_0 en fonction de P_∞ , D , R , τ , T et t_s .

Nous utilisons la continuité de la pression $P(t)$ en t_s et en T , instant de transition entre la systole et la diastole. A ces instants les deux expressions $P(t)$ précédemment déterminées sont valables d'où le système :

$$\begin{cases} P_0 = P_\infty + (P_m - P_\infty)e^{-\frac{T-t_s}{\tau}} \\ P_m = P_\infty + R.D + (P_0 - P_\infty - R.D)e^{-\frac{t_s}{\tau}} \end{cases}$$

En résolvant ce système par combinaisons linéaires, on trouve :

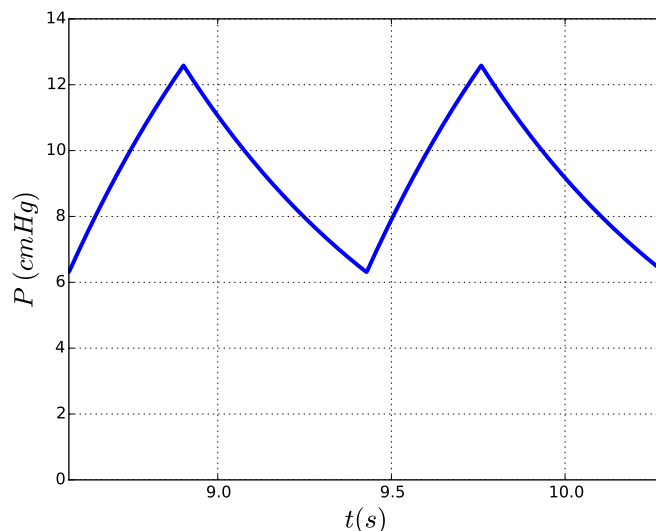


FIGURE 3 – Variation de la pression artérielle pendant deux battements cardiaque d’après le modèle de Wnkessel.

$$P_m = P_\infty + RD \frac{1 - e^{-\frac{t_s}{\tau}}}{1 - e^{-\frac{T}{\tau}}}$$

$$P_0 = P_\infty + RD \frac{1 - e^{-\frac{t_s}{\tau}}}{1 - e^{-\frac{T}{\tau}}}$$

2.5 Calculons P_m et P_0 en mmHg pour $C = 6,03 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1}$, $R = 1,265 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, une fréquence cardiaque de 70 batt/min, $t_s = 0,33 \text{ s}$, $D = 260 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $P_\infty = 7 \text{ mmHg}$.

$$P_m = 126 \text{ mmHg}$$

$$P_0 = 64 \text{ mmHg}$$

2.6 Le modèle de Winkessel donne des pressions systolique et diastolique relativement proches des valeurs communément mesurées.

2.7 D’après les courbes fig.4, le modèle de Winkessel reproduit relativement bien la diastole mais pas la systole. L’hypothèse d’un débit sanguin constant explique au moins en partie cette inadéquation.

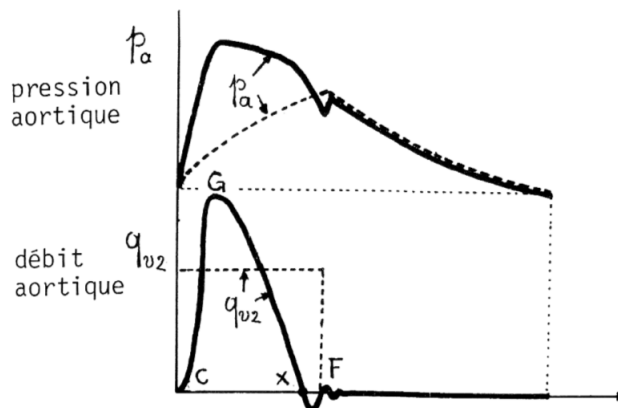


FIGURE 4 – Variation normales de la pression artérielle et du débit sanguin aortiques au cours d’un battement cardiaque. En pointillé le modèle de Winkessel, en gras la courbe expérimentale.

Problème 3 – Centres colorés dans les cristaux ioniques

1. Dans un premier temps, on modélise la lacune par un puits de potentiel infini 1-D de largeur a . L'électron est confiné dans ce puits.

1.1 Relation de de Broglie : à tous corpuscule, on peut associer une longueur d'onde définie par :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où h est la constante de Planck et p la quantité de mouvement du corpuscule.

- 1.2 L'électron est confiné dans un puits de potentiel infini 1-D de largeur a . Par analogie avec la corde vibrante, les seules longueurs d'onde autorisées sont :

$$\lambda_n = \frac{2a}{n} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

- 1.3 Dans le puits, l'énergie de l'électron est purement cinétique. Classiquement :

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

soit avec $p = mv$:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

et avec $p = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2a}$:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

2. Pour un puits tridimensionnel :

$$E_{n,p,q} = (n^2 + p^2 + q^2) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (n, p, q) \in (\mathbb{N}^*)^3$$

3. A partir du graphe fig.5 :

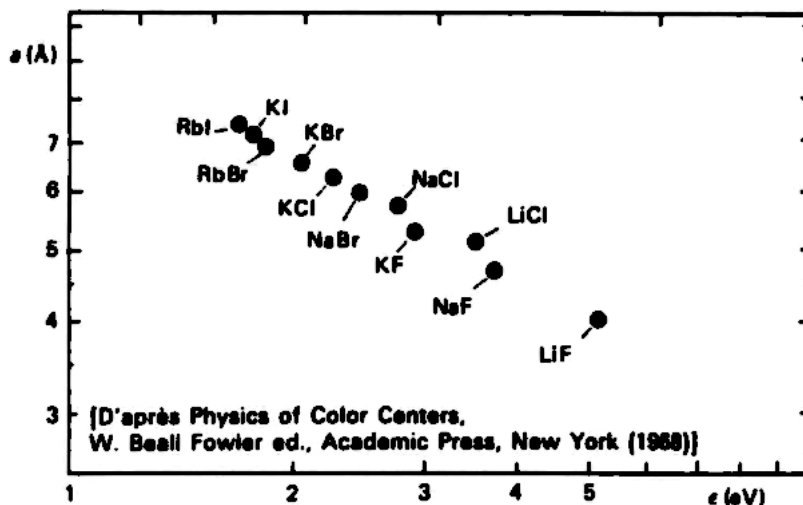


FIGURE 5 – Propriétés des centres colorés des cristaux ioniques. a est la taille de la lacune en Angström ($1\text{\AA} = 0,1\text{ nm}$), λ la longueur d'onde du rayonnement émis par le cristal lorsqu'on l'illumine avec de la lumière blanche (luminescence) et E l'énergie des photons correspondant en électron-Volt..

- 3.1 Sur le graphe fig.5, on lit que la longueur d'onde du rayonnement émis par luminescence par le cristal de sodium vaut : $\lambda \approx 450 \text{ nm}$ (attention en fait l'échelle est logarithmique). Le rayonnement est bleu. Elle correspond à une énergie d'environ $2,8 \text{ eV}$.
- 3.2 Dans le puits infini, la transition de plus faible énergie correspond à une désexcitation du niveau $(2, 1, 1)$ vers le niveau $(1, 1, 1)$. l'énergie du photon émis vaut alors :

$$E = E_{2,1,1} - E_{1,1,1}$$

$$\Leftrightarrow : \boxed{E = \frac{3h^2}{8ma^2}}$$

A.N. : pour le chlorure de sodium $a \approx 0,55 \text{ nm}$ d'après le graphe fig.5 d'où : $E \approx 3,7 \text{ eV} > 2,7 \text{ eV}$. Il n'existe pas de transition énergétique expliquant la luminescence du centre coloré du chlorure de sodium dans le cadre de ce modèle.

- 3.3 En fait, après absorption d'un photon, la lacune se déforme, l'électron se désexcite en émettant un photon et enfin la lacune reprend sa forme initiale (fig.6). Pour simplifier, on suppose que la lacune se déforme d'un facteur δ_0 : sa taille passe de a à $b = \delta_0 a$.

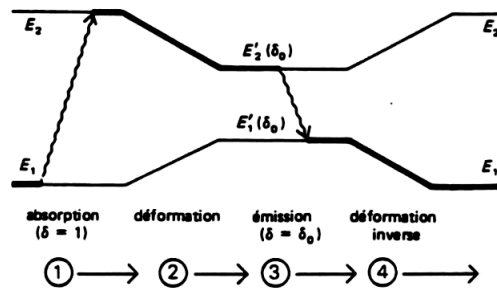


FIGURE 6 – Absorption - Déformation - Réémission

Soit E' les niveaux d'énergie du puits après dilatation :

$$E' = (n^2 + p^2 + q^2) \frac{h^2}{8mb^2}$$

$$\Leftrightarrow E' = (n^2 + p^2 + q^2) \frac{h^2}{8ma^2 \delta_0^2}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E' = \frac{E}{\delta_0^2}}$$

L'énergie du photon lors de la désexcitation de l'électron du niveau $(2, 1, 1)$ vers le niveau $(1, 1, 1)$ doit être égale $e \approx 2,7 \text{ eV}$ soit :

$$\frac{3h^2}{8ma^2 \delta_0^2} = e$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\delta_0 = \sqrt{\frac{3h^2}{8ma^2 e}}}$$

A.N. : $\delta_0 \approx 1,18$.

Une dilatation de la maille d'un facteur 1,18 après absorption du photon par l'électron du centre coloré expliquerait la luminescence du chlorure de sodium.

- 3.4 A l'absorption, le photon a une énergie d'environ $3,7 \text{ eV}$ tandis qu'à l'émission il a une énergie de $2,7 \text{ eV}$. Les 1 eV manquant ont été absorbé par le réseau cristallin (sous forme de vibration du réseau c'est-à-dire d'énergie thermique).

Problème 4 – Point de fonctionnement d'une diode

On considère une diode dont la caractéristique, en convention récepteur, est représentée fig.??.
La loi de fonctionnement d'une diode est :

$$i_d = I_s \left(\exp \left(\frac{eU_d}{\eta k_B T} \right) - 1 \right)$$

1. La diode est non linéaire.
2. Point de fonctionnement : voir fig.7.

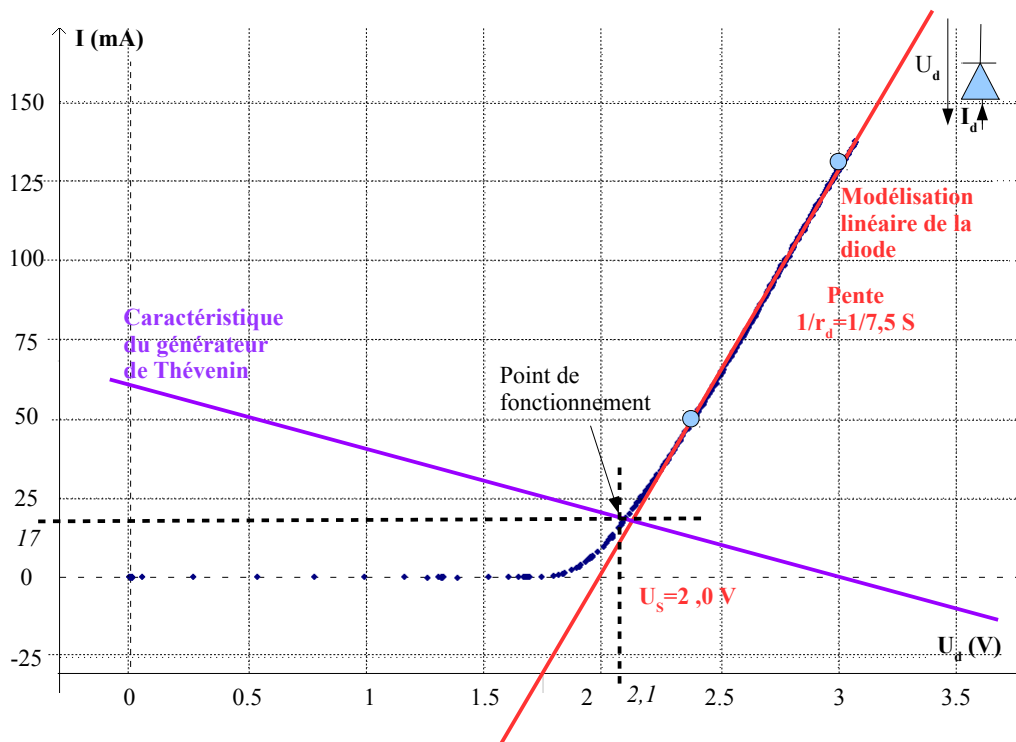


FIGURE 7 – Annexe corrigé

Loi de fonctionnement du générateur de Thévenin :

$$u = e - ri$$

soit :

$$i = -\frac{u}{r} + i_0 \quad \text{avec} \quad i_0 = \frac{e}{r} = 60 \text{ mA}$$

3. Sur $[50 \text{ mA}, 150 \text{ mA}]$, la loi de fonctionnement de la diode peut-être linéarisée :

$$U_d = U_s + r_d \cdot i$$

avec $U_s \approx 2,0 \text{ V}$ et $\frac{1}{r_d} = \frac{130 - 50}{3 - 2,4} \approx 1,33$ soit $r_d \approx 7,5 \Omega$.

4. Point de fonctionnement de la diode :

$$u = e - ri = u_s + r_d i$$

$$\text{d'où : } \boxed{i = \frac{e - u_s}{r + r_d}} \quad \text{et} \quad \boxed{u = e - \frac{r}{r + r_d}(e - u_s)}$$

A.N. : $i = 17,4 \text{ mA}$, $u = 2,13 \text{ V}$.

5. L'approximation linéaire est relativement correcte si on tolère un écart de l'ordre de 5% sur le point de fonctionnement.
6. Voir ci-dessus.
7. $P_{max} = U_{max}I_{max} = (U_s + r_d I_{max})I_{max}$
A.N : $P_{max} = 2 W$