



DS4 – CORRIGÉ

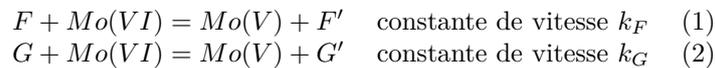
D.Malka – MPSI 2016-2017 – Lycée Saint-Exupéry

17.12.2016

Problème 1 – Titrage différentiel du glucose et du fructose dans le sang par les ions molybdate

Le fructose noté F et le glucose G sont deux sucres qu'on retrouve en concentrations variables dans le sang. Les valeurs de ces concentrations peuvent signer une pathologie. Dans ce problème on étudie la possibilité d'un titrage différentiel du fructose et du glucose (c'est-à-dire l'un après l'autre dans le même échantillon) par le molybdène (VI).

Le fructose et le glucose réduisent molybdène (VI) présent sous la forme d'ions molybdate MoO_4^{2-} en molybdène (V) MoO_2^+ ou bleu de molybdène selon les réactions symbolisées :



On désire déterminer l'ordre de ces réactions ainsi que leur constante de vitesse. Pour cela on exploite la bande d'absorption à 720 nm des solutions aqueuses de bleu de molybdène. On suit alors l'évolution du milieu réactionnel par spectrophotométrie à cette longueur d'onde. L'absorbance de la solution est alors proportionnelle à la concentration en $Mo(V)$, c'est à dire en sucre ayant réagi.

1. Dans un premier temps, on s'intéresse exclusivement à la réaction du $Mo(VI)$ avec le fructose F

1.1 Vitesse de réaction v_F .

$$v_F = k_F [F]^\alpha [Mo(VI)]^\beta$$

avec α l'ordre par rapport au fructose, β l'ordre par rapport au ions molybdène et $q = \alpha + \beta$ l'ordre total.

1.2 On réalise une première série d'expériences en présence de fructose seulement. Dans une fiole jaugée de 100 mL , on introduit :

- 20 mL d'une solution de fructose à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 20 mL d'une solution de molybdate d'ammonium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$;
- on complète à 100 mL avec de l'eau distillée.

On verse 5 mL de la solution obtenue dans 5 tubes à essais parfaitement propres et secs. On porte cette solution pratiquement instantanément à 100°C , puis aux dates de 10 min , 20 min , 30 min , 45 min , 120 min , on plonge un tube dans un bain d'eau glacée, puis on mesure l'absorbance de la solution obtenue (fig.1).

1.3 On opère à 100°C plutôt qu'à température ambiante afin d'accélérer la réaction. En ordre de grandeur, la vitesse de réaction est multipliée par deux à chaque fois que la température augmente de 10 K . Ici on passe de 293 K à 373 K donc $+80 \text{ K}$: la vitesse de réaction est multipliée par $2^8 \sim 2000$.

1.4 Le refroidissement brutale à l'instant t stoppe quasiment la réaction ce qui permet de réaliser le titrage du milieu réactionnel dans sa composition à l'instant t .

1.5 Montrons que dans les conditions de l'expérience, la loi cinétique peut s'écrire :

$$v_F = k'_F [F]^\alpha$$

Calculons les concentrations initiales des différents réactifs, posant $V_0 = 100 \text{ mL}$:

$$\text{— } [F]_0 = \frac{n_{F,0}}{V_0} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

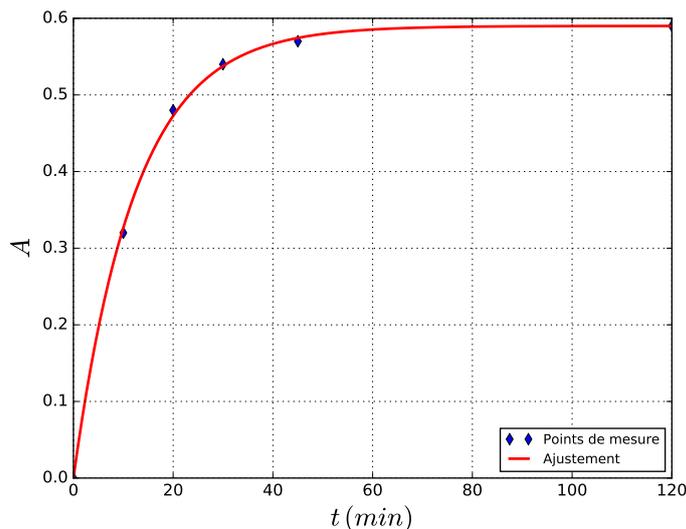


FIGURE 1 – Absorbance de la solution en fonction du temps

$$[Mo(VI)]_0 = \frac{n_{Mo(VI),0}}{V_0} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$[Mo(VI)]_0 \gg [F]$: les ions molybdène sont introduits en large excès par rapport au fructose. Il y a dégénérescence de l'ordre : $\forall t, [Mo(VI)](t) \approx [Mo(VI)]_0$. La loi cinétique s'écrit donc :

$$v_F \approx k'_F [F]^\alpha \quad \text{avec} \quad k'_F = k_F [Mo(VI)]_0^\beta$$

A partir des données expérimentales, on trace alors $\ln(y)$ en fonction du temps, où $y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_\infty}$ (fig.2) avec $[Mo(V)]_\infty \approx [Mo(V)]_{120 \text{ min}}$.

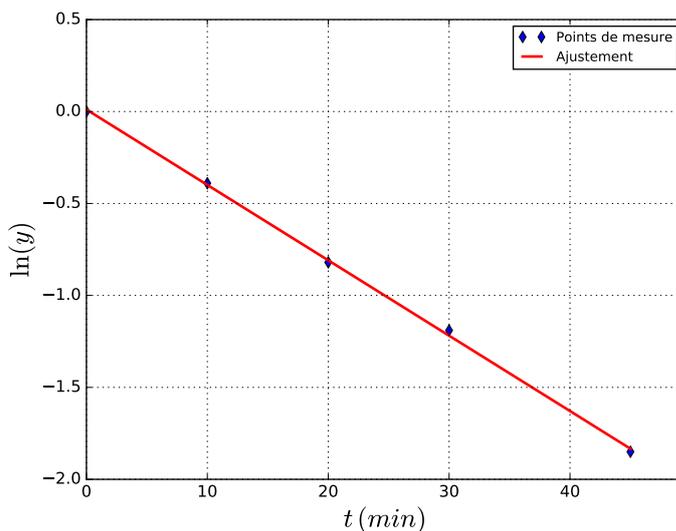


FIGURE 2 – Vérification de l'ordre de la réaction

1.6 D'une part, on supposant la réaction d'ordre 1 par rapport au fructose :

$$v_F = k'_F [F] \quad \text{avec} \quad k'_F = k_F [Mo(VI)]_0^\beta$$

D'autre part, par définition :

$$v_F = -\frac{d[F]}{dt}$$

D'où l'équation différentielle :

$$\frac{d[F]}{dt} = -k'_F[F]$$

Dont la solution est :

$$[F](t) = [F]_0 e^{-k'_F t}$$

Tableau d'avancement :

| Avancement | F + | Mo(VI) | = | F' | + Mo(V) |
|------------|-------------|--------|---|-------|---------|
| $\xi = 0$ | n_0 | excès | | 0 | 0 |
| ξ | $n_0 - \xi$ | excès | | ξ | ξ |

Cela montre que : $[Mo(V)](t) = [F]_0 - [F]_{disp}(t)$ et donc $[Mo(V)]_\infty = [F]_0$. On peut donc écrire :

$$[Mo(V)](t) = [Mo(V)]_\infty (1 - e^{-k'_F t})$$

Quel est le lien entre $\ln(y)$ et t dans le cadre de cette hypothèse ?

$$y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_\infty}$$

En remplaçant $[Mo(V)]_t$ par son expression en fonction du temps, on trouve :

$$y = e^{-k'_F t}$$

Soit :

$$\ln(y) = -k'_F t$$

La relation théorique entre $\ln(y)$ et t est linéaire. Or, expérimentalement, on constate qu'on peut modéliser les points expérimentaux par une fonction linéaire (Fig.2). Donc l'hypothèse $\alpha = 1$ est vérifiée.

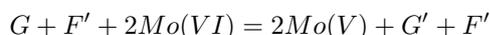
- 1.7 La constante apparente de vitesse k'_F est donnée par l'opposé de la pente de la droite-modèle du graphe $\ln(y) = f(t)$. On mesure :

$$k'_F = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

2. Dans la suite, on admet que la réaction entre le glucose et le mobdylène $Mo(VI)$ suit la même loi cinétique la réaction entre le fructose et le mobdylène $Mo(VI)$ mais avec une constante de vitesse k_G . que

On fabrique à présent trois solutions contenant un mélange de fructose et glucose de fraction molaire en fructose x_{F0} égale à 0,1 ; 0,5 ; 0,9 ; et de concentration totale en sucre $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration des autres réactifs est la même que précédemment.

- 2.1 En présence d'un mélange de fructose et de glucose, l'équation de la réaction est :



2.2 On pose alors comme précédemment : $y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_\infty}$, montrons alors que y varie linéairement en fonction de la fraction molaire initiale de fructose dans le mélange $x_{F_0} = \frac{[F]_0}{[F]_0 + [G]_0}$.

$$y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_\infty}$$

Mais ici, le mobdylène (V) est produit par oxydation du fructose et du glucose. Avec un raisonnement identique à celui de la question 3, on trouve :

$$[Mo(V)]_t = [F_0] \left(1 - e^{-k'_F t}\right) + [G_0] \left(1 - e^{-k'_G t}\right)$$

$$[Mo(V)]_t = ([F_0] + [G_0]) \left(x_{F_0} \left(1 - e^{-k'_F t}\right) + x_{G_0} \left(1 - e^{-k'_G t}\right)\right)$$

$$[Mo(V)]_t = ([F_0] + [G_0]) \left(x_{F_0} \left(1 - e^{-k'_F t}\right) + (1 - x_{F_0}) \left(1 - e^{-k'_G t}\right)\right)$$

$$\boxed{[Mo(V)]_t = [Mo(V)]_\infty \left(1 - e^{-k'_G t} - x_{F_0} \left(e^{k'_G t} - e^{-k'_F t}\right)\right)}$$

D'où :

$$\boxed{y = \left(e^{k'_G t} - e^{-k'_F t}\right) x_{F_0} + e^{-k'_G t}}$$

y est bien une fonction affine de x_{F_0} (c'est-à-dire varie linéairement).

2.3 Montrons qu'il est possible de déterminer k'_F et k'_G en mesurant y à un instant donné τ pour différentes valeurs du rapport x_{F_0} .

On mesure expérimentalement différentes valeurs de x_{F_0} à une même date τ . En représentant le graphe $y = f(x_{F_0})$, on obtient alors des points alignés. La droite modèle d'équation $y = ax_{F_0} + b$ permet de déterminer les constantes k'_F et k'_G via la pente a et l'ordonnée à l'origine b de la façon suivante :

$$\begin{cases} b = e^{-k'_G \tau} \\ a = -e^{-k'_F \tau} + e^{-k'_G \tau} \end{cases}$$

$$\begin{cases} k'_G = -\tau \ln b \\ k'_F = -\tau \ln(b - a) \end{cases}$$

2.4 On obtient expérimentalement en prenant $\tau = 45 \text{ min}$: $k'_G = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Or on a mesuré $k'_F = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ donc le glucose réagit environ dix fois plus vite que le fructose. On peut donc doser dans un premier temps le glucose puis le fructose ce qu'on appelle un dosage différentiel.

Problème 2 – Interférences avec des fullerènes

1. Les interférences obtenues avec des molécules de fullrènes illustre la *dualité onde/corpuscule*.
2. La position du point d'impact de chaque molécule de fullrène ne peut être prédite qu'avec une certaine probabilité. où
3. Vitesse moyenne $v_m = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ des molécules de fullrène.

Exprimons la masse m d'une molécule de fullrène : $m = \frac{M_{\text{fullrène}}}{\mathcal{N}_A} = \frac{60M_C}{\mathcal{N}_A}$. D'où :

$$\boxed{v_m = \sqrt{\frac{3k_B \mathcal{N}_A T}{60M_C}}}$$

A.N. : $v_m = 176 \text{ m.s}^{-1}$.

4. Longueur d'onde moyenne λ_m de la fonction d'onde associée à chaque molécule de fullerène.

$$\lambda_m = \frac{h}{p_m} = \frac{h}{mv_m}$$

$$\Leftrightarrow \lambda_m = \frac{N_A h}{60 M_C v_m}$$

A.N. : $\lambda_m = 3,14 \text{ pm}$

5. Interfrange théorique i de la figure d'interférence :

$$i = \frac{\lambda_m L}{d}$$

A.N. : $i = 39,25 \mu\text{m}$

6. Sur le graphe $i \approx 32,5 \mu\text{m}$. Vu la précision de cette dernière mesure, on peut dire qu'elle est cohérente avec la valeur théorique.

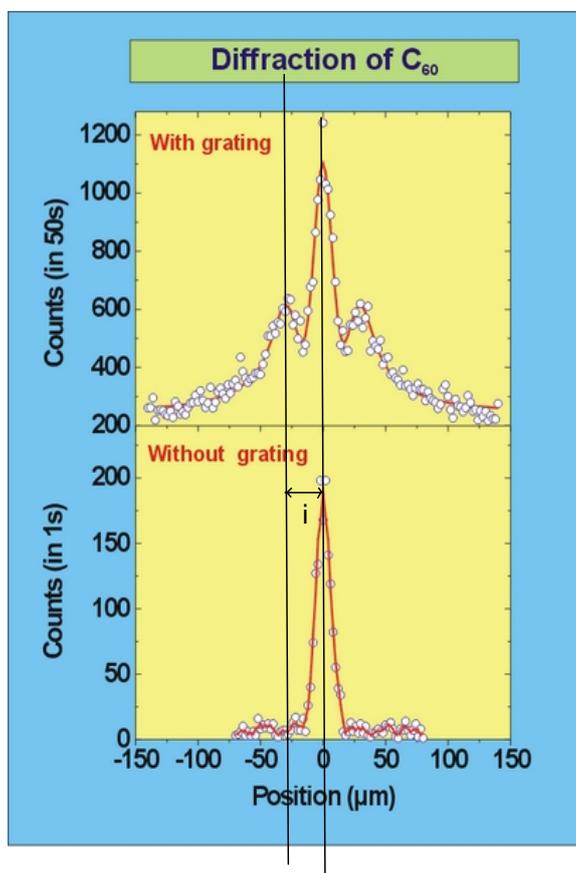


FIGURE 3 – Interfrange

7. Expérience montrant que la lumière peut se comporter comme un corpuscule : fig.4

L'expérience montre qu'avec une source de suffisamment faible intensité, les capteurs ne détectent jamais d'énergie simultanément ce qui est contraire au comportement ondulatoire de la lumière. On interprète cette expérience en supposant que la lumière se comporte comme un corpuscule, le photon qui emprunte le chemin 1 ou 2 mais jamais les deux simultanément.

Problème 3 – La couleur des cyanines

1. Longueur de la chaîne carbonée :

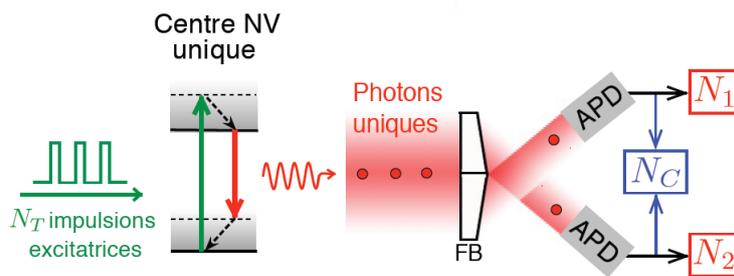


FIGURE 4 – Bi-primse de Fresnel : comptage de photons à partir d’une source à photon unique

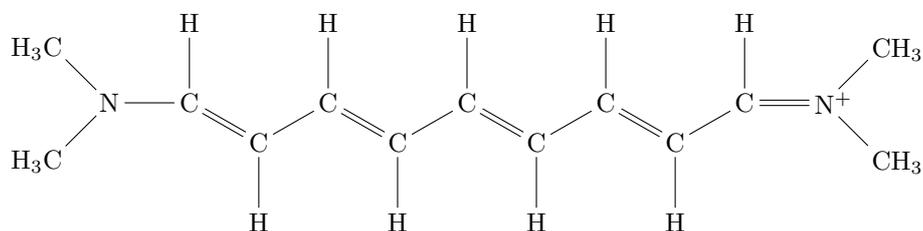


FIGURE 5 – Une molécule de cyanine

$$L = d_{C-N} + 4d_{C-C} + 4d_{C=C} + d_{C=N} = 1,359 \text{ nm}$$

- La molécule de cyanine comprend 5 liaisons-doubles et donc 10 électrons π .
- En supposant que les électrons manifestent un caractère ondulatoire, on peut opérer une analogie avec une onde de déformation d’une corde vibrante. L’onde est confinée sur une longueur L et doit s’annuler aux extrémités $x = 0$ et $x = L$. L doit alors être égale à un nombre entier de demi-longueur d’onde :

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

Soit encore :

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

- Quantité de mouvement p d’un électron ?

D’après la relation de de Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$. D’où :

$$p_n = n \frac{h}{2L} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

- Energies E_n accessibles aux électrons ?

L’électron est une particule massive et nous considérons qu’elle est non relativiste et que son énergie est purement cinétique donc :

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

avec $p_n = n \frac{h}{2L}$, il vient :

$$\boxed{n^2 \frac{h^2}{8m_e L^2}} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

6. Posons $E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2}$.

- $E_1 = 0,2043 \text{ eV}$
- $E_2 = 4E_1 = 0,8173 \text{ eV}$
- $E_3 = 9E_1 = 1,839 \text{ eV}$
- $E_4 = 16E_1 = 3,269 \text{ eV}$
- $E_5 = 25E_1 = 5,108 \text{ eV}$
- $E_6 = 36E_1 = 7,356 \text{ eV}$
- $E_7 = 49E_1 = 10,01 \text{ eV}$

7. Par conservation de l'énergie, l'énergie $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ du photon absorbée vaut :

$$E = E_6 - E_5 = 9E_1$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\lambda = \frac{hc}{9E_1}}$$

A.N. : $\lambda = 553 \text{ nm}$. Correspond à une radiation verte.

8. La cyanine absorbe le vert, d'après l'étoile des couleurs, la cyanine apparaît rouge.

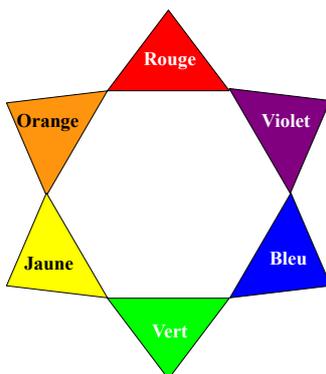


FIGURE 6 – Etoile des couleurs : la couleur absorbée par un corps et la couleur de ce corps sont diamétralement opposées.

Problème 4 – Stabilisation de tension à l'aide d'une thermistance

Une thermistance est une résistance dont la valeur dépend fortement de la température selon la loi :

$$R(T) = R_\infty \exp\left(\frac{a}{T}\right)$$

où R_∞ et a sont des constantes positives et T la température absolue.

1. Sachant que $R(300 \text{ K}) = 160 \Omega$ et $R(420 \text{ K}) = 29 \Omega$, déterminons R_∞ et a .

Résolvons, en posant $T_1 = 300 \text{ K}$, $R_1 = 160 \Omega$, $T_2 = 420 \text{ K}$ et $R_2 = 29 \Omega$:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1 = R_\infty \exp\left(\frac{a}{T_1}\right) \quad (1) \\ R_2 = R_\infty \exp\left(\frac{a}{T_2}\right) \quad (2) \end{array} \right.$$

(1)/(2) donne :

$$\frac{R_1}{R_2} = \exp\left(a\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$\Leftrightarrow a = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

A.N. : $a = 1793 \text{ K}$

On obtient R_∞ par :

$$R_\infty = R_1 \exp\left(-\frac{a}{T_1}\right)$$

A.N. : $R_\infty = 0,41 \Omega$

2. La relation entre la puissance dissipée par la thermistance et sa température est donnée par la loi :

$$P = K(T - T_0)$$

avec $K = 8.10^{-3} \text{ W.K}^{-1}$ constante de dissipation thermique, T_0 la température ambiante.

3. Déterminons U_0 et I_0 en fonction de T c'est à dire la loi de fonctionnement de la thermistance paramétrée par la température T .

D'une part :

$$U_0 = R(T)I_0$$

D'autre part :

$$P = U_0 I_0 = K(T - T_0)$$

Ce qui donne :

$$U_0 = \sqrt{\frac{R(T)}{K(T - T_0)}} \quad I_0 = \frac{1}{R(T)K(T - T_0)}$$

$$U_0 = \sqrt{\frac{R_\infty}{K(T - T_0)}} \exp\left(\frac{a}{2T}\right) \quad I_0 = \sqrt{\frac{1}{R_\infty K(T - T_0)}} \exp\left(-\frac{a}{2T}\right)$$

4. La thermistance est dipôle passif non linéaire.

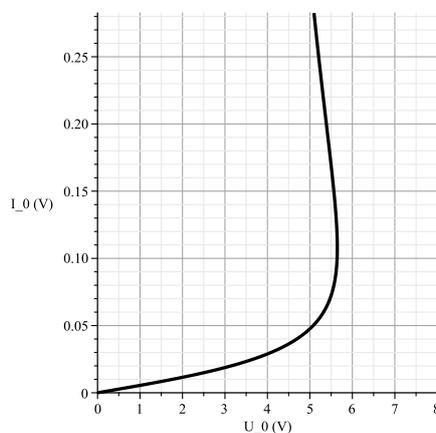


FIGURE 7 – Caractéristiques de la thermistance

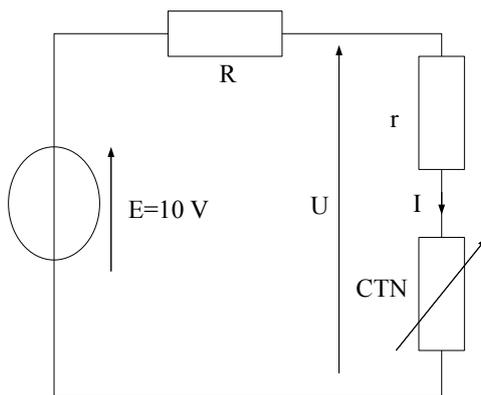


FIGURE 8 – Stabilisation de tension

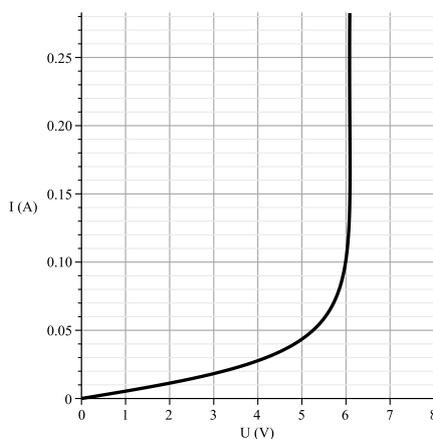


FIGURE 9 – Caractéristiques de la thermistance

5. Stabilisation de tension à l'aide d'une thermistance : la température ambiante est de 293 K . On associe une résistance r de $3,5\Omega$ en série avec la thermistance (Fig.8).

La caractéristique de cette association a été tracée figure 9.

5.1 Loi de fonctionnement de l'association résistance r + thermistance $R(T)$:

$$U = (r + R(T))I$$

5.2 La tension est environ constante pour une tension $\in [15\text{ mA}, 30\text{ mA}]$.

5.3 Il faut que le point de fonctionnement du circuit appartienne à $\in [15\text{ mA}, 30\text{ mA}]$. Analytiquement, le courant I est donné par :

$$E - R_I = U$$

où $U \approx cste \approx 6\text{ V}$ sur le domaine de stabilisation. On a donc :

$$I = \frac{E - U}{R}$$

Donc la condition :

$$i_{min} < I < i_{max}$$

avec $i_{min} = 15\text{ mA}$ et $i_{max} = 30\text{ mA}$, devient :

$$i_{min} < \frac{E - U}{R} < i_{max}$$

$$\frac{E - U}{i_{min}} > R > \frac{E - U}{i_{max}}$$

$$\text{A.N. : } 266 \Omega > R > 133 \Omega$$