



## DEVOIR SURVEILLÉ 4 – PHYSIQUE-CHIMIE

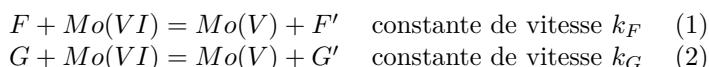
D.Malka – MPSI 2016-2017 – Lycée Saint-Exupéry

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 On suppose que la réaction admet un ordre par rapport au fructose et au molybdène (VI). Proposer alors une expression pour la vitesse de réaction  $v_F$ .
  - 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  $100^\circ\text{C}$ , 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 Pourquoi opère-t-on la réaction à  $100^\circ\text{C}$  plutôt qu'à température ambiante ? On justifiera à l'aide d'un ordre de grandeur.
  - 1.4 Pourquoi refroidit-on brutalement le milieu réactionnel avant d'effectuer la mesure ?
  - 1.5 Montrer que dans les conditions de l'expérience, la loi cinétique peut s'écrire :

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

où l'on explicitera  $k'_F$  en fonction de  $k_F$  entre autres.

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  $[Mo(V)]_\infty \approx [Mo(V)]_{120 \text{ min}}$ .

- 1.6 A l'aide du graphe fig.2, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au fructose.
- 1.7 Calculer alors la constante apparente de vitesse  $k'_F$  (préciser son unité).

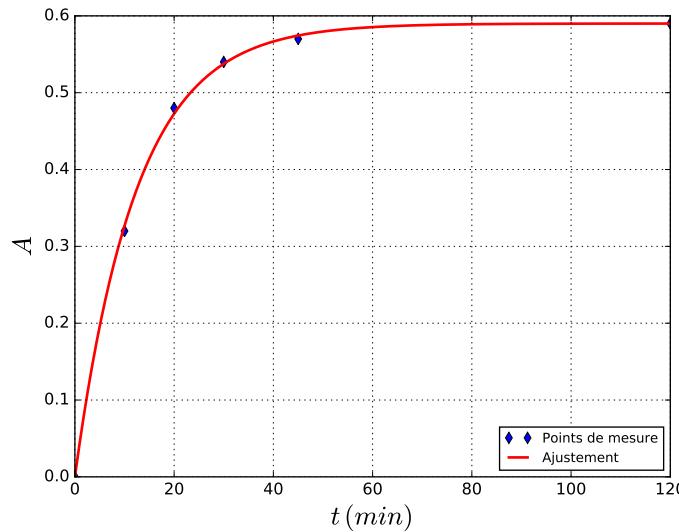


FIGURE 1 – Absorbance de la solution en fonction du temps

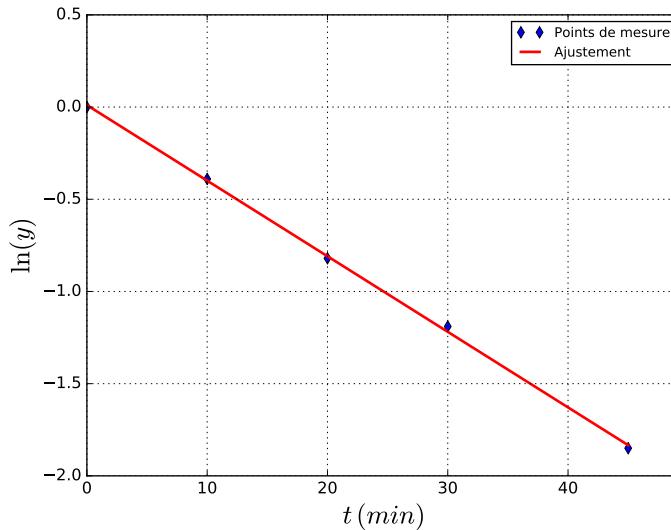


FIGURE 2 – Vérification de l'ordre de la réaction

2. Dans la suite, on admet que la réaction entre le glucose et le mobdylène  $Mo(IV)$  suit la même loi cinétique que la réaction entre le fructose et le mobdylène  $Mo(IV)$  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  $10^{-4} mol.L^{-1}$ . La concentration des autres réactifs est la même que précédemment.

2.1 Par combinaison linéaire des équations (1) et (2), écrire l'équation de la réaction.

2.2 On pose alors comme précédemment :  $y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_\infty}$ , montrer alors que  $y$  varie linéairement en fonction de la fraction molaire initiale de fructose dans le mélange  $x_{F0} = \frac{[F]_0}{[F]_0 + [G]_0}$ .

2.3 En déduire qu'il est possible de déterminer  $k'_F$  et  $k'_G$  en mesurant  $y$  à un instant donné  $\tau$  pour différentes valeurs du rapport  $x_{F0}$ .

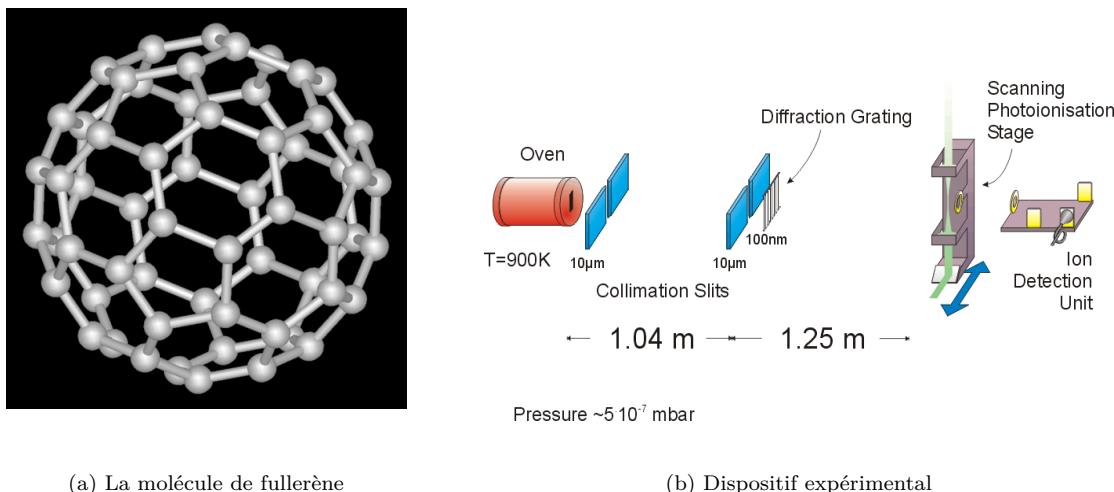
On obtient expérimentalement en prenant  $\tau = 45 min$  :  $k'_G = 3,6 \cdot 10^{-3} min^{-1}$ .

2.4 Que constate-t-on ? Peut-on procéder à un titrage différentiel du fructose et du glucose dans le sang ?

## Problème 2 – Interférences avec des fullerènes

Les fullerènes, de formule brute  $C_{60}$ , sont des molécules constituées de 60 atomes de carbone en forme de ballon de football (fig.3a).

En 2003, des chercheurs ont publié les résultats d'une expérience d'interférences avec ces molécules. Le dispositif expérimental est décrit figure 3b. Il est constitué d'une source qui contient un gaz constitué de molécules de fullerène à une température de l'ordre de  $900\text{ K}$ .



(a) La molécule de fullerène

(b) Dispositif expérimental

FIGURE 3 – Expérience d'interférences avec des molécules de fullerènes

Le flux de fullerène est envoyé sur un réseau (*grating* en anglais) de pas  $d = 100\text{ nm}$ , la largeur d'une fente est de l'ordre de  $55\text{ nm}$ , chaque fente du réseau diffractant les molécules de fullerène. L'observation est réalisée dans un plan situé à une distance  $L = 1,25\text{ m}$  du réseau. Le détecteur utilise un laser à argon qui ionise les molécules. La résolution spatiale du détecteur est de l'ordre de  $8\mu\text{m}$ . La figure 4 montre la distribution des impacts avec et sans réseau.

L'expérience est réalisée molécule de fullerène par molécule de fullerène. Les impacts semblent d'abord distribués aléatoirement mais l'accumulation des points d'impact reconstitue progressivement la figure d'interférences.

Données :

- constante de Planck  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}\text{ J.s}$ ,
- constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ,
- constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$ ,
- masse molaire du carbone :  $M_C = 12\text{ g.mol}^{-1}$ .

1. Quel concept fondamental de la mécanique quantique cette expérience met-elle en évidence ?
2. Peut-on prédire avec certitude le point d'impact de chacune des molécules de fullerène ? La position du point d'impact est-il totalement aléatoire ?
3. Calculer la vitesse moyenne  $v_m = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$  des molécules où  $m$  est la masse d'une molécule de fullerène.
4. Que vaut la longueur d'onde moyenne  $\lambda_m$  de la fonction d'onde associée à chaque molécule de fullerène ?
5. On montre que l'interfrange théorique  $i$  de la figure d'interférence est donnée par :

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

Calculer  $i$ .

6. Mesurer  $i$  sur le graphe fig.4. Commenter.
7. Cette expérience montre le comportement ondulatoire d'un objet décrit classiquement comme un corpuscule. Décrire une expérience dans laquelle la lumière, traitée classiquement comme une onde, présente un comportement corpusculaire. Un schéma du dispositif est indispensable.

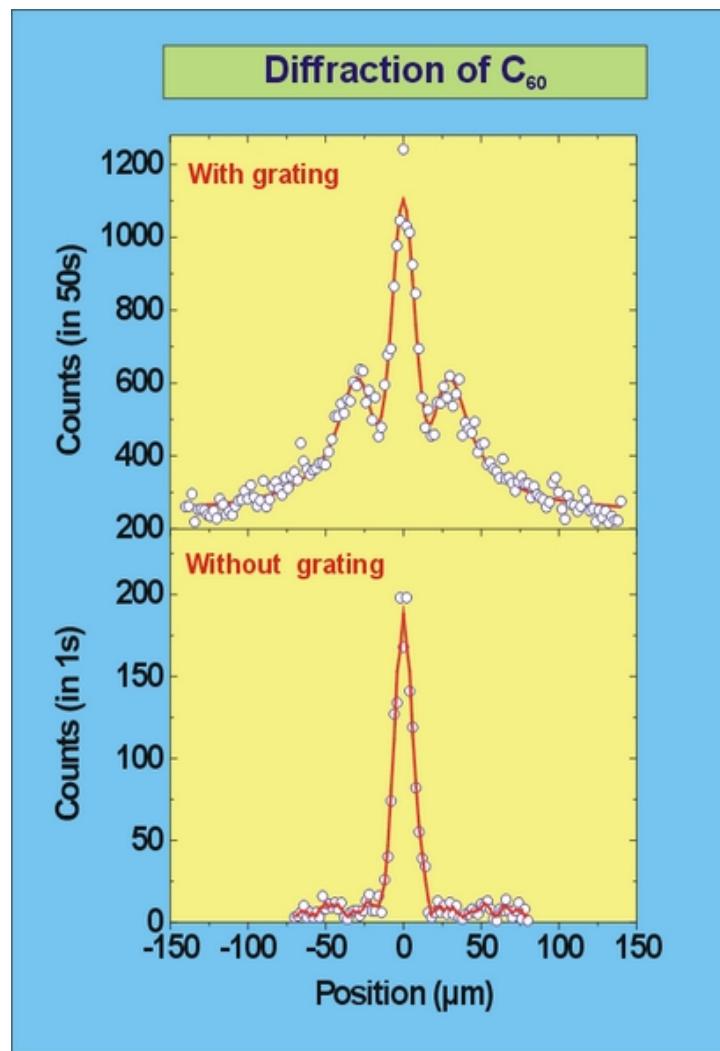


FIGURE 4 – Distribution des impacts des molécules de fullerène (Source : Wave-particle duality of  $C_{60}$  Markus Arndt , Olaf Nairz, Julian Voss-Andreae, Claudia Keller, Gerbrand van der Zouw, and Anton Zeilinger, *Nature* 401, 680-682, 14.October 1999)

### Problème 3 – La couleur des cyanines

Les cyanines, colorants organiques très répandus, présentent une chaîne carbonée linéaire (fig.5). On se propose d'analyser la couleur de ces molécules en utilisant un modèle de boîte quantique. On attribue les propriétés optiques des cyanine dans le domaine de la lumière visible au seul nuage d'électrons  $\pi$ . Les électrons de la liaison  $\pi$  (grossièrement les électrons participant à la seconde liaison d'une liaison double) sont délocalisés sur toute la chaîne carbonée. En première approximation, tous se passe donc comme si ces électrons étaient des électrons libres confiné dans un conducteur à une dimension de longueur  $L$ .

On donne la longueur des différentes liaisons de la molécule dans le tableau fig.6.

Données :

- masse de l'électron  $m_e = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$ ,
- constante de Planck  $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$ ,
- célérité de la lumière dans le vide  $c = 3,0.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- électron-Volt :  $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$

1. Les électrons  $\pi$  sont délocalisés sur la portion de chaîne carbonée comprise entre les deux atomes d'azote.  
Calculer la longueur  $L$  de cette portion.
2. Sachant qu'une liaison comprend deux électrons, dénombrer les électrons  $\pi$  délocalisés.

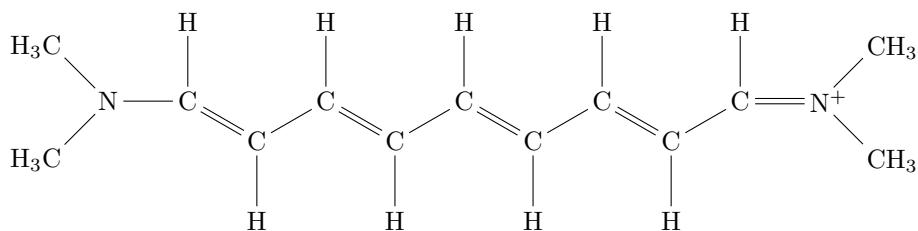


FIGURE 5 – Une molécule de cyanine

$d_{C-C}$	$d_{C=C}$	$d_{C-N}$	$d_{C=N}$
0, 154	0, 120	0, 147	0, 116

FIGURE 6 – Longueur des liaisons en nm

3. Par analogie avec la corde vibrante, exprimer les longueurs d'onde  $\lambda_n$  accessibles aux électrons en fonction de  $L$  et d'un entier naturel  $n$ .
4. En déduire l'expression de la quantité de mouvement d'un électron en fonction de  $h$ ,  $L$  et  $n$ .
5. Déterminer alors l'expression des énergies  $E_n$  accessibles aux électrons fonction de  $m_e$ ,  $h$ ,  $L$  et  $n$ .
6. Calculer, en eV, les niveaux d'énergie pour  $n$  allant de 1 à 7.
7. Le principe de Pauli montre que le premier niveau libre correspond à  $n = 6$ . En appliquant le principe de conservation de l'énergie, déterminer la longueur d'onde  $\lambda_{5,6}$  du photon pouvant, par absorption, engendrer la transition d'un électron du niveau  $n = 5$  au niveau  $n = 6$ . A quelle couleur cette longueur d'onde correspond-elle ?
8. A l'aide de l'étoile des couleurs (fig.7), donner la couleur de la cyanine étudiée.

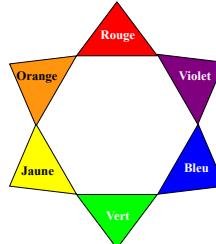


FIGURE 7 – Etoile des couleurs : la couleur absorbée par un corps et la couleur de ce corps sont diamétralement opposées.

#### 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  $R_\infty$  et  $a$  sont des constantes positives et  $T$  la température absolue.

1. Sachant que  $R(300 K) = 160 \Omega$  et  $R(420 K) = 29 \Omega$ , déterminer  $R_\infty$  et  $a$ .
2. La relation entre la puissance dissipée par la thermistance et sa température est donnée par la loi :

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

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

On désigne par  $U_0$  la tension aux bornes de la thermistance et  $I_0$  l'intensité qui la traverse.

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

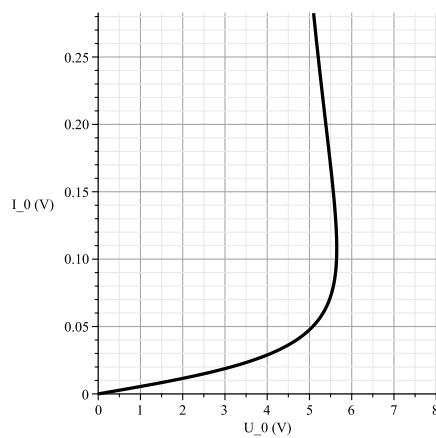


FIGURE 8 – Caractéristiques de la thermistance

3. On trace la caractéristiques pour  $T_0$  égale à  $293\text{ K}$  (fig.8), la température de la thermistance ne devant pas dépasser  $473\text{ K}$ . Que peut-on dire de la de cette thermistance ?
4. Stabilisation de tension à l'aide d'une thermistance : la température ambiante est de  $293\text{ K}$ . On associe une résistance  $r$  de  $3,5\Omega$  en série avec la thermistance (fig.9).

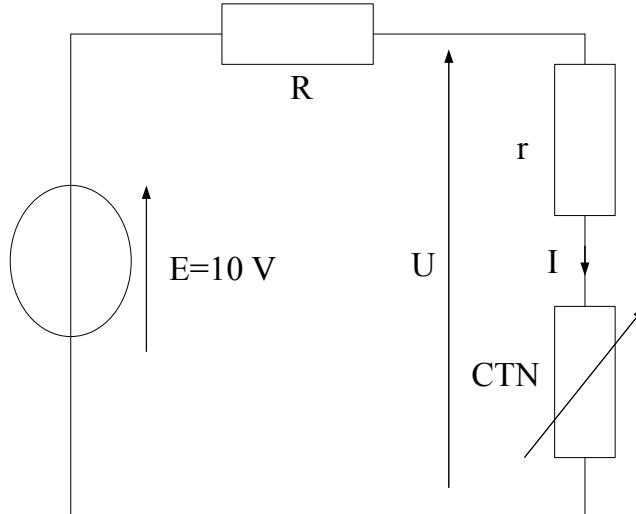
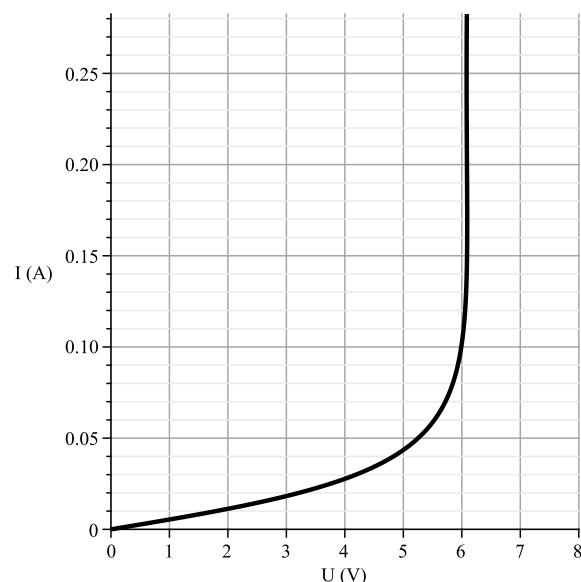


FIGURE 9 – Stabilisation de tension

La caractéristique de cette association a été tracée figure 10.

- 4.1 Donner la loi de fonctionnement de l'association.
- 4.2 Dans quel domaine d'intensité joue-t-elle le rôle de stabilisateur de tension ?
- 4.3 Donner alors les valeurs de  $R$  dans le montage permettant de réaliser cette stabilisation.

★★★★★ FIN DE L'ÉNONCÉ ★★★★★

FIGURE 10 – Caractéristiques de l'association série {thermistance + résistance  $r$ }