



# DS5 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

15.12.2018

## Problème 1 – L'œil et quelques unes de ses maladies

### 1. Modélisation de l'œil : vision de loin

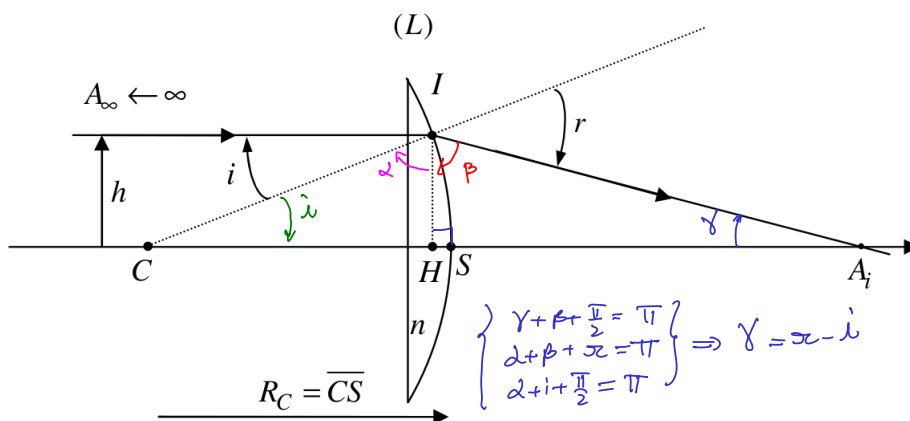


FIGURE 1 – Modèle simple de l'œil

1.1 Loi de Descartes :  $n \sin i = \sin r$

1.2  $h = R_c \sin i$

1.3 Soit  $H$ , le projeté de  $I$  sur l'axe optique. Montrons que la distance algébrique  $\overline{HA_i}$  vaut :

$$\overline{HA_i} = \frac{R_c \sin i}{\tan(r - i)}$$

$$\overline{HA_i} = \frac{h}{\tan \gamma}$$

Avec un peu de trigonométrie (fig.1) ou plus simplement en comprenant que  $\gamma$  est l'angle de déviation du rayon par rapport à sa trajectoire initiale :

$$\gamma = r - i$$

et avec  $h = R_c \sin i$ , on obtient :

$$\overline{HA_i} = \frac{R_c \sin i}{\tan(r - i)}$$

Le cristallin est-il stigmatique? Le point d'intersection d'un rayon émergent du cristallin issu d'un rayon parallèle à l'axe optique dépendant de sa hauteur  $h$  (via  $i$ ) par rapport à l'axe optique donc l'image d'un point à l'infini sur l'axe optique n'est pas un point : le cristallin n'est pas rigoureusement stigmatique.

1.4 Dans les conditions de Gauss, les rayons lumineux atteignant le cristallin sont proches de l'axe optique et peu incliné par rapport à l'axe optique. La première condition se traduit mathématiquement par  $h \ll R_c$ .



1.5 Dans les conditions de Gauss :

- $H \approx S$
- $\sin i \approx i$
- $\tan(r - i) \approx r - i$
- $n \sin i = \sin r$  devient approximativement  $ni = r$

d'où :

$$\overline{HA}_i \approx \overline{SA}_i \approx \frac{R_c i}{r - i}$$

$$\overline{SA}_i \approx \frac{R_c i}{n \cdot i - i}$$

$$\boxed{\overline{SA}_i \approx \frac{R_c}{n - 1}}$$

Dans les conditions de Gauss, le point d'intersection d'un rayon émergent du cristallin issu d'un rayon parallèle à l'axe optique est indépendant de la hauteur de ce rayon. Donc un faisceau parallèle à l'axe optique converge en point : le système est stigmatique pour ce point. On peut supposer que le stigmatisme est amélioré également dans le cas général.

Le point  $A_i$  est donc le foyer image  $F'$  du cristallin et  $\overline{SA}_i$  sa distance focale.

1.6 En plissant les yeux, on se rapproche davantage des conditions de Gauss, ce qui améliore la netteté de l'image formée sur la rétine.

## 2. Modélisation de l'œil dans les conditions de Gauss

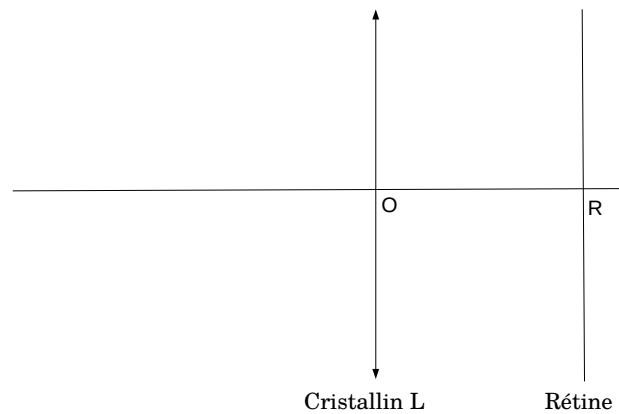


FIGURE 2 – Modèle de l'œil pour la vision de près

2.1 Sans accommoder, un œil sain voit net les objets à l'infini, en accommodant l'œil peut former une image nette d'un objet placé au punctum proximum se trouvant en moyenne à  $d_m = 25$  cm de l'œil. La plage d'accommodation de l'œil sain est donc :

$$[25 \text{ cm}, +\infty[$$

2.2 Vergence minimale  $V_m$  de l'œil : l'image d'un point objet à l'infini sur l'axe optique ( $p = \overline{OA} \mapsto -\infty$ ) doit se former sur la rétine soit à une distance  $p' = \overline{OA'} = OR = 16,7$  mm du cristallin. D'après la relation de conjugaison :

$$-\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = V$$

Soi ici :

$$\boxed{V_m = \frac{1}{OR}}$$

A.N. :  $V_m = 59,9 \delta$

Vergence maximale  $V_M$  de l’œil : l’image du punctum proximum ( $p = \overline{OA} = -d_m$ ) doit se former sur la rétine soit à une distance  $p' = \overline{OA'} = OR = 16,7 \text{ mm}$  du cristallin. La relation de conjugaison appliquée à ce cas donne :

$$V_M = \frac{1}{OR} + \frac{1}{d_m}$$

A.N. :  $V_M = 63,9 \delta$

### 3. La myopie

On considère un individu dont la vergence des yeux au repos vaut  $V_1 = 62 \delta$ . Cet individu est myope. On s’intéresse uniquement à la vision d’un point-objet situé sur l’axe optique.

#### 3.1 Voir fig.3.

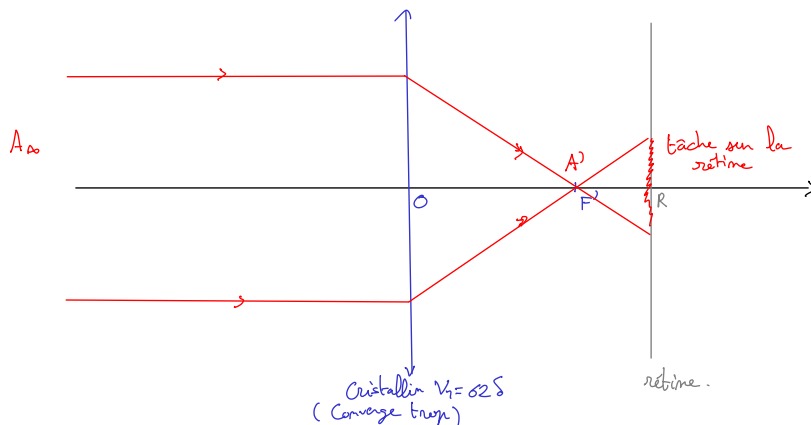


FIGURE 3 – Myopie : le cristallin est trop convergent

Le foyer image du cristallin d’un myope se situe avant la rétine. En conséquence un point-objet à l’infini engendre une tâche lumineuse sur la rétine. L’œil myope forme donc une image floue des objets lointains. Accommoder rendrait le cristallin encore plus convergent et donc empirerait la situation : en aucun cas le myope ne peut voir correctement loin.

#### 3.2 Plage d’accommodation de l’individu : $[d_{min}, d_{max}]$ .

— Estimons  $d_{max}$  distance maximale au cristallin d’un objet formant une image nette sur la rétine :  $p = \overline{OA} = -d_{max}$ . Dans ces conditions, l’œil est au repos et donc  $V = V_1 = 62 \delta$ . Le point image se forme sur la rétine en  $R$  soit  $p' = \overline{OA'} = OR = 16,7 \text{ mm}$ . D’après la relation de conjugaison :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} &= V_1 \\ \Leftrightarrow \frac{1}{p} &= \frac{1}{p'} - V_1 \\ \Leftrightarrow -d_{max} &= \left( \frac{1}{p'} - V_1 \right)^{-1} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow d_{max} = - \left( \frac{1}{OR} - V_1 \right)^{-1}$$

A.N. :  $d_{max} = 47 \text{ cm}$

Le punctum remotum se situe à 47 cm!!! La personne voit aussi mal qu’une taupe!!!

Estimons  $d_{min}$  distance au cristallin la plus petite d’un objet pouvant être vu nette :  $p = \overline{OA} = -d_{min}$ . Dans ces conditions, l’œil accommode donc, supposant que la vergence augmente de  $4 \delta$  comme dans le cas d’un œil sain,  $V = V_{max} = 66 \delta$ . Le point image se forme sur la rétine en  $R$  soit  $p' = \overline{OA'} = OR = 16,7 \text{ mm}$ . D’après la relation de conjugaison :

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} &= V \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{p} &= \frac{1}{p'} - V_{max} \\
 \Leftrightarrow -d_{min} &= \left( \frac{1}{p'} - V_{max} \right)^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow d_{min} = - \left( \frac{1}{OR} - V_{max} \right)^{-1}$$

A.N. :  $d_{min} = 16 \text{ cm}$

Le punctum proximum se situe à 16 cm du cristallin.

- 3.3 Le cristallin des myopes est trop convergent donc il faut utiliser des verres divergents pour corriger leur vue.
- 3.4 On supposant que les verres sont placés  $l = 1 \text{ cm}$  devant les yeux, déterminons la vergence  $V_2$  (au quart de dioptries près) nécessaire pour corriger la vue du myope étudié.

Il faut choisir  $V_2$  de façon à ce que l'image d'un objet à l'infini par le système optique {verre + cristallin} se forme sur la rétine :

$$A_\infty \xrightarrow{L_2} A_2 \xrightarrow{L} R$$

Par définition du foyer image  $F'_2$ ,  $A_2 = F'_2$ . Chercher  $V_2$ , c'est donc chercher  $f'_2 = \overline{O_2F'_2}$

La relation de conjugaison appliquée au cristallin donne :

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{\overline{OF'_2}} + \frac{1}{\overline{OR}} &= V_1 \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{\overline{OF'_2}} &= \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \\
 \Leftrightarrow \overline{OF'_2} &= \left( \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \right)^{-1} \\
 \Leftrightarrow \overline{OO_2} + \overline{O_2F'_2} &= \left( \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \right)^{-1} \\
 \Leftrightarrow \overline{O_2F'_2} &= \overline{O_2O} + \left( \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \right)^{-1} \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{V_2} &= l + \left( \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \right)^{-1} \\
 \Leftrightarrow V_2 &= \frac{1}{l + \left( \frac{1}{\overline{OR}} - V_1 \right)^{-1}}
 \end{aligned}$$

A.N. :  $V_2 = -2,25 \delta$ . Les verres sont biens des lentilles divergentes.

- 3.5 Illustration graphique de la correction de la myopie par des verres divergents : fig.4.

#### 4. La presbytie

Avec l'âge, l'amplitude d'accommodation se réduit. Cette diminution physiologique porte le nom de presbytie. En pratique, un individu devient presbyte quand il doit éloigner son journal de plus de  $d = 35 \text{ cm}$  de son œil pour lire.

- 4.1 Ordre de grandeur de la résolution angulaire de l'œil humain :  $\varepsilon \sim 3 \times 10^{-4} \text{ rad}$ .

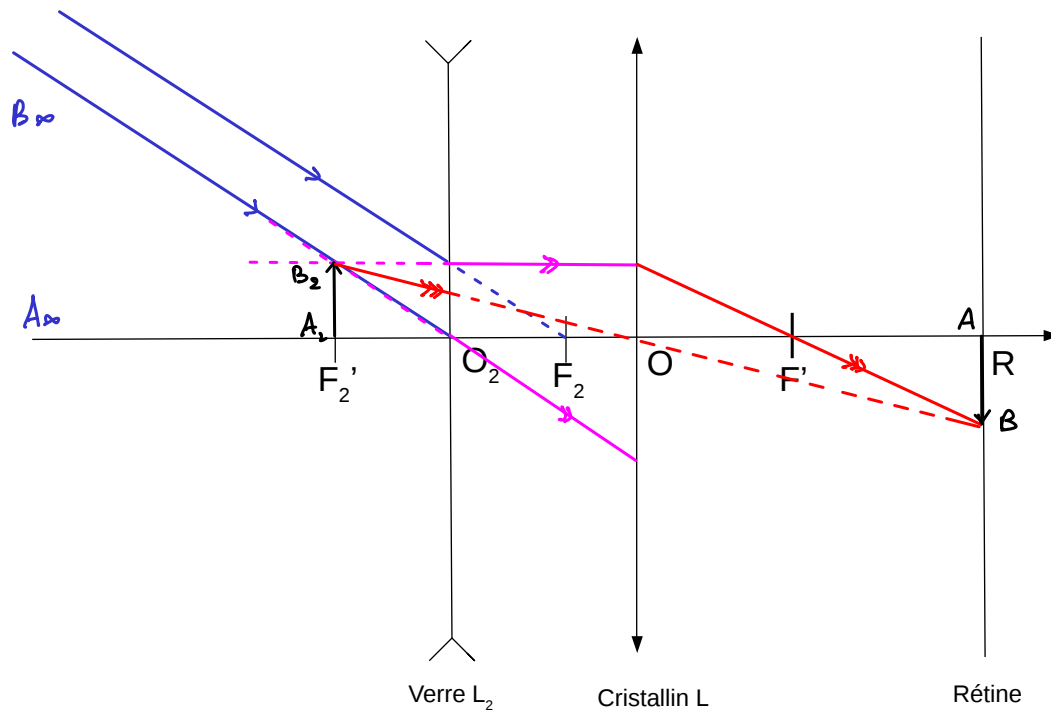


FIGURE 4 – Correction de la myopie à l'aide de verres divergents

## 4.2 Deux explications possibles à la limite en résolution de l'œil humain.

- Hypothèse 1 : la taille non nulle des cellules photoréceptrices de la rétine limite la résolution de l'œil. D'après les documents fournis, la taille de ces cellules est de l'ordre de  $e = 1 \mu\text{m}$ . Donc le plus petit diamètre apparent  $\alpha$  donnant la sensation d'un point lumineux correspond à une image de taille égale à  $e = 1 \mu\text{m}$  sur la rétine (fig.5).

En déduit :

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{e}{D}$$

A.N. :  $e = 1 \mu\text{m}$ ,  $D = 16,7 \text{ mm}$ ,  $\alpha \approx 6,0 \times 10^{-5} \text{ rad}$ . Soit, comme  $e = 1 \mu\text{m}$  n'est qu'un ordre de grandeur,  $\alpha \sim 1 \times 10^{-4} \text{ rad}$ .

- Hypothèse 2 : la diffraction de la lumière par la pupille forme une tâche de diffraction de diamètre angulaire  $\theta$  :

$$\theta \sim \frac{\lambda}{D}$$

avec  $D \approx 4 \text{ mm}$  le diamètre de la pupille et  $\lambda \sim 600 \text{ nm}$  l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible.

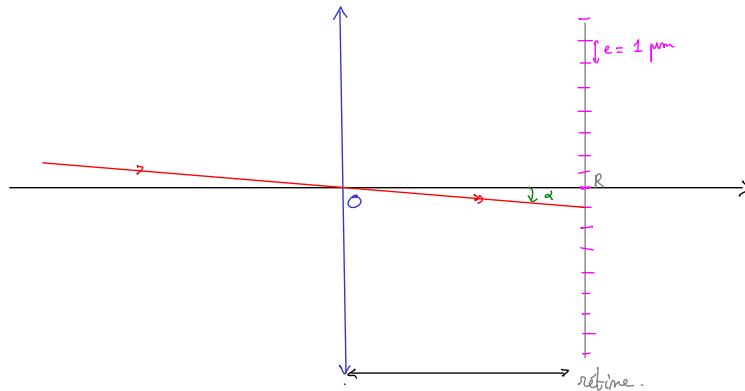
A.N. :  $\theta \approx 7,5 \times 10^{-5} \text{ rad}$  soit, en ordre de grandeur,  $\theta \sim 1 \times 10^{-4} \text{ rad}$ .

Finalement, les deux explications sont également satisfaisantes pour expliquer la résolution angulaire de l'œil.

4.3 Dans un journal, la taille des lettre est de l'ordre de  $h = 1 \text{ mm}$ . Si le presbyte tient son journal à  $D = 1 \text{ m}$  alors le diamètre apparent d'une lettre est de :

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{h}{OR} = 1.10^{-3} \text{ rad}$$

$\alpha > \varepsilon$  donc, en l'absence d'autre maladie de l'œil, la lecture du journal est en théorie possible mais ne doit pas être très confortable pour autant !

FIGURE 5 – Plus petit diamètre apparent  $\alpha$  distinguable

## 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 $\phi$

FIGURE 6 – Analogies entre système cardiovasculaire et circuit électrique

On peut alors représenter le système artériel par le circuit fig.7.

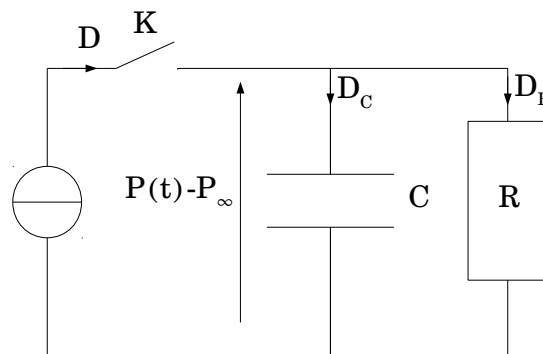


FIGURE 7 – Modèle de Winkessel du système artériel.  $P(t)$  est la pression de l’aorte,  $P_\infty$  est la pression asymptotique au bout du système artériel.  $D$  est le débit volumique sanguin, supposé stationnaire, en provenance du ventricule gauche (ce débit est nul lorsque  $K$  est ouvert).

1.1 Sur le schéma fig.7, le générateur modélise le cœur, l’interrupteur la valve aortique.

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

$$\Delta P = R D_R$$

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 Équation différentielle vérifiée par la pression  $P(t)$ .

On raisonne sur le schéma de la figure 7, interrupteur  $K$  ouvert. Loi des nœuds :

$$D_R + D_C = 0$$

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

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

Équation 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 cœur stationnaire durant la systole. On pose  $P(t = 0) = P_0$ .

2.2.1 Durant la systole, le sang provenant du cœur pénètre dans l’aorte donc l’interrupteur  $K$  est fermé.

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

On raisonne sur le schéma de la figure 7, interrupteur  $K$  fermé. Loi des nœuds :

$$D_R + D_C = D$$

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 :

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

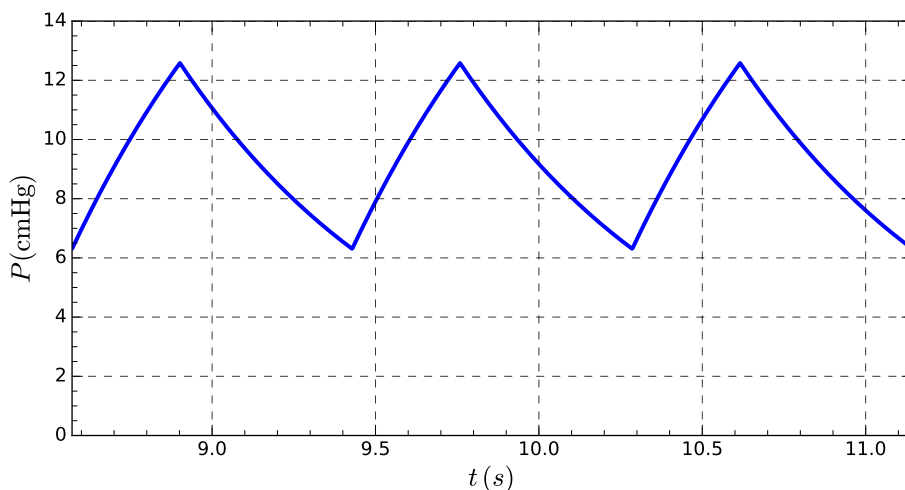


FIGURE 8 – Variation de la pression artérielle pendant deux battements cardiaque d’après le modèle de Wnkessel.

2.3 Pression artérielle  $P(t)$  en fonction du temps durant deux battements cardiaques : fig.8.

2.4 Exprimons la pression systolique  $P_m$  et la pression la pression diastolique  $P_0$  en fonction de  $P_\infty$ ,  $D$ ,  $R$ ,  $\tau$ ,  $T$  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 :

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

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

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  $P_\infty = 7 \text{ mmHg}$  :

$$P_m = 126 \text{ mmHg} \quad \text{et} \quad P_0 = 64 \text{ mmHg}$$

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.9, 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.

### Problème 3 – Suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d’hypochlorite de sodium

#### 1. Suivi spectrophotométrique de la réaction

1.1 Absorbance  $A$  d’une solution :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right)$$



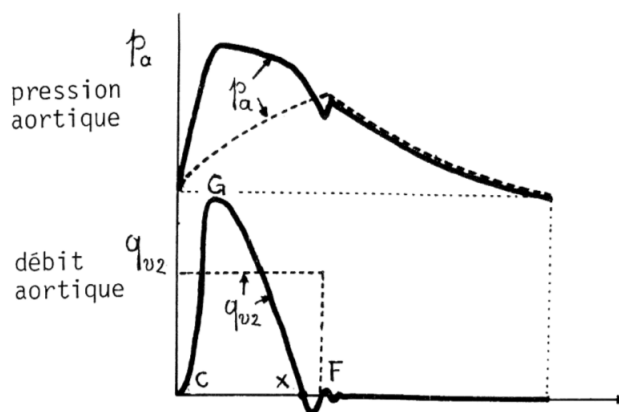


FIGURE 9 – Variation normales de la pression artérielle et du débit sanguin aortiques au cours d’un battement cardiaque. En pointillé le modèle de Winkess, en gras la courbe expérimentale.

- 1.2 Le pic d’absorption du bleu brillant est situé à  $\lambda = 614 \text{ nm}$  c’est-à-dire dans le orange, qui est, comme attendu, la couleur complémentaire du bleu.
- 1.3 Travailler à la longueur d’onde  $\lambda = 614 \text{ nm}$  correspondant au maximum d’absorption permet d’augmenter la précision des mesures en amoindissant l’impact des fluctuations éventuelles de la longueur d’onde du faisceau lumineux.
- 1.4 Déterminons le volume  $V_0$  de solution mère à diluer pour préparer un volume  $V = 25,0 \text{ mL}$  de solution fille de concentration  $c = 1,89 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Solution fille :  $c = 1,89 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 25,0 \text{ mL}$ . Elle contient donc une quantité de matière de bleu brillant égale à  $n = cV$ .

Cette quantité est apportée par le volume  $V_0$  de solution mère dilué ensuite. On notant  $c_0 = 4,72 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration de la solution mère, il vient  $n = c_0 V_0$ .

Donc :

$$c_0 V_0 = cV \Leftrightarrow \boxed{V_0 = \frac{cV}{c_0}}$$

A.N. :  $c = 10,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour réaliser la solution fille, on prélève  $V = 10,0 \text{ mL}$  de solution mère qu’on introduit dans une fiole jaugée de volume  $V = 25,0 \text{ mL}$ . On complète par de l’eau distillée jusqu’au trait de jauge puis on homogénéise la solution.

- 1.5 La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ici ? D’après les données expérimentales, oui (fig.10).  
Donc  $A = a \cdot c$  or d’après la loi de Beer-Lambert,  $A = \varepsilon(614 \text{ nm}, 298 \text{ K}) \cdot l \cdot c$  donc :

$$\varepsilon(614 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = \frac{a}{l}$$

A.N. :  $\varepsilon(614 \text{ nm}, 298 \text{ K}) = 1,2 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

- 1.6 La spectrophotométrie est une technique de choix pour le suivi cinétique de la réaction de décomposition du colorant E133 car le bleu brillant est la seule espèce colorée intervenant dans la réaction.

## 2. Étude cinétique

*Protocole expérimental* - À l’instant  $t = 0 \text{ min}$ , on place dans un bécher de  $50 \text{ mL}$  un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  d’une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique  $c_1 = 4,54 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 1,00 \text{ mL}$  d’une solution aqueuse d’hypochlorite de sodium ( $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$ ) de concentration molaire volumique  $c_2 = 1,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- 2.1 Montrons qu’il y a dégénérescence de l’ordre par rapport aux ions  $\text{ClO}^-$  dans les conditions de l’expérience.

On suppose que la réaction a pour loi cinétique :

$$v = k[\text{E133}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

Évaluons les concentrations initiales  $[\text{ClO}^-]_0$  et  $[\text{E133}]_0$  :

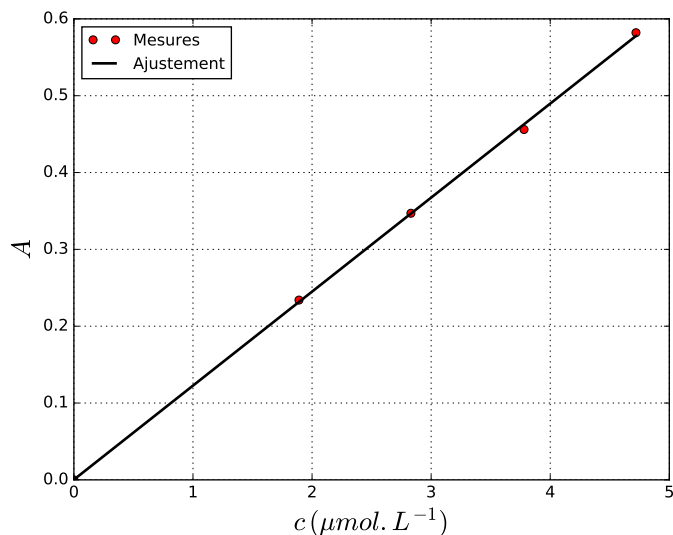


FIGURE 10 – Les données expérimentales peuvent s’ajuster par une fonction linéaire de coefficient directeur  $a = 1,2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$- [E133]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 4,38 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$- [ClO^-]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[ClO^-]_0 \gg [E133]_0$ , donc au cours de la réaction  $[ClO^-](t) \approx [ClO^-]_0$  et loi cinétique apparente s’écrit donc :

$$v = k_{app}[E133]^\alpha \quad k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$$

Finalement, l’expérience permet de déterminer, s’il existe, l’ordre partiel par rapport au bleu brillant.

2.2 Voir question précédente.

### 3. Étude expérimentale

3.1 Montrons que si la réaction est d’ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l’équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

— D’une part, par définition, la vitesse de réaction s’écrit :

$$v = -\frac{d[E133]}{dt}$$

— D’autre part, on suppose que la réaction admet un ordre 1 par rapport à E133 :

$$v = k_{app}[E133]$$

La concentration en [E133] vérifie donc l’équation différentielle :

$$\frac{d[E133]}{dt} = -k_{app}[E133]$$

qui s’intègre en :

$$\ln \left( \frac{[E133]}{[E133]_0} \right) = -k_{app}t$$

D’après la loi de Beer-Lambert  $[E133] = \frac{A}{\epsilon l}$  d’où :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

3.2 Seul le graphe de  $\ln \frac{A}{A_0}$  est une droite donc la réaction est d’ordre 1 par rapport au bleu brillant. La constante de vitesse apparente est l’opposé de la pente de la droite :

$$k_{app} = 0,28 \text{ min}^{-1}$$

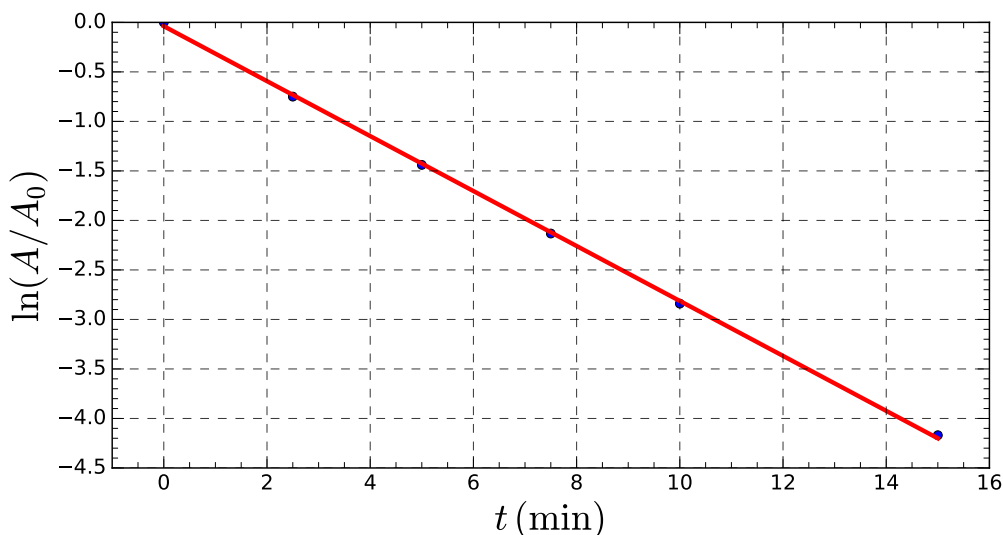


FIGURE 11 – Résultats expérimentaux

4. Afin de déterminer l’ordre partiel  $\beta$ , supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite  $ClO^-$ , on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d’hypochlorite de sodium ( $ClO^-(aq) + Na^+(aq)$ ) de concentration molaire volumique  $c_3 = 6,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les résultats de l’étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

Absorbance A mesurée à divers instants t.

4.1 Le temps de demi-réaction dans les deux expériences dépend de la constante de vitesse apparente donc de  $[ClO^-]_0$  et de l’ordre  $\beta$  s’il existe. Mesurons les temps de demi-réaction dans chacune des expériences :

— Exp 1 :  $t_{1/2,1} = 2,5 \text{ min}$ .

— Exp 2 :  $t_{1/2,2} = 5,0 \text{ min}$ .

Or pour une réaction d’ordre 1, le temps de demi-réaction s’écrit :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$$

Avec  $k_{app} = k[ClO^-]_0$  donc :

— Exp 1 :  $t_{1/2,1} = \frac{\ln 2}{k c_2^\beta}$ .

— Exp 2 :  $t_{1/2,2} = \frac{\ln 2}{k c_3^\beta}$ .

On en déduit :

$$\beta = \frac{\ln \left( \frac{c_3}{c_2} \right)}{\ln \left( \frac{t_{1/2,2}}{t_{1/2,1}} \right)}$$

A.N. :  $\beta = 1$ .

- 4.2 La constante de vitesse  $k$  de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite se calcule alors à partir d'une des valeurs de  $k_{app}$  :

$$k = \frac{k_{app,1}}{c_2}$$

A.N. :  $k = 21,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$