Exercice 1 : Le tueur silencieux

3,5 points

Partie A : Le dioxygène et l'hémoglobine

1) Le quotient de réaction fait le rapport des concentrations des produits sur celles des réactifs, chacune divisée par $c^\circ = 1\,\text{mol·L}^{-1}$ (on ne l'écrit pas) et élevée à la puissance de son nombre stœchiométrique, ici 1 :

$$\boxed{Q_\text{r} = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \times [\text{O}_2]}}$$

2) On calcule le quotient de réaction dans l'état décrit :

$$Q_\text{r} = \frac{8{,}4 \times 10^{-3}}{3{,}5 \times 10^{-4} \times 4{,}0 \times 10^{-5}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{Q_\text{r} = 6{,}0 \times 10^5}$$

On compare à la constante d'équilibre : $Q_\text{r} = 6{,}0 \times 10^5 > K_1 = 3{,}0 \times 10^5$. Le système n'est pas à l'équilibre : pour l'atteindre, Q_r doit décroître vers K_1, ce qui impose une évolution spontanée dans le **sens indirect** (de droite à gauche) de l'équation 1 :

$$\text{HbO}_2\text{(aq)} \longrightarrow \text{Hb (aq)} + \text{O}_2\text{(aq)}$$

L'oxyhémoglobine se dissocie : elle rend aux tissus le dioxygène qu'elle transportait.

Partie B : L'intoxication au monoxyde de carbone

3) À l'équilibre, la constante associée à l'équation 2 s'écrit $K_2 = \dfrac{[\text{HbCO}]_\text{éq}}{[\text{Hb}]_\text{éq} \times [\text{CO}]_\text{éq}}$. On isole le rapport cherché :

$$\frac{[\text{HbCO}]_\text{éq}}{[\text{Hb}]_\text{éq}} = K_2 \times [\text{CO}]_\text{éq} = 7{,}5 \times 10^7 \times 5{,}0 \times 10^{-4} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{[\text{HbCO}]_\text{éq}}{[\text{Hb}]_\text{éq}} \approx 3{,}8 \times 10^4}$$

Cette valeur est comprise entre $2{,}6 \times 10^4$ et $2{,}6 \times 10^5$: la personne souffre d'une **intoxication grave**.

4) Par définition, $K_3 = \dfrac{[\text{HbCO}]_\text{éq} \times [\text{O}_2]_\text{éq}}{[\text{HbO}_2]_\text{éq} \times [\text{CO}]_\text{éq}}$. Dans l'état d'équilibre, les trois réactions sont simultanément à l'équilibre ; en introduisant $[\text{Hb}]_\text{éq}$ au numérateur et au dénominateur, on fait apparaître K_2 et l'inverse de K_1 :

$$K_3 = \frac{[\text{HbCO}]_\text{éq}}{[\text{Hb}]_\text{éq} \times [\text{CO}]_\text{éq}} \times \frac{[\text{Hb}]_\text{éq} \times [\text{O}_2]_\text{éq}}{[\text{HbO}_2]_\text{éq}} = K_2 \times \frac{1}{K_1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{K_3 = \frac{K_2}{K_1}}$$

Remarque : l'équation 3 est la différence « équation 2 moins équation 1 ». Comme K_2 est très supérieur à K_1, $K_3 \gg 1$: l'équilibre est très déplacé vers HbCO, le monoxyde de carbone l'emporte sur le dioxygène.

5) Pour l'équation 3, $Q_{\text{r},3} = \dfrac{[\text{HbCO}] \times [\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2] \times [\text{CO}]}$. Le caisson fait fortement augmenter $[\text{O}_2]$, qui figure au numérateur : $Q_{\text{r},3}$ augmente et dépasse K_3. Pour revenir à l'équilibre, $Q_{\text{r},3}$ doit diminuer : la réaction 3 se fait de droite à gauche, en consommant HbCO et O_2 et en reformant HbO_2 et CO.

En large excès, le dioxygène déloge donc le monoxyde de carbone fixé sur les sous-unités ; celles-ci redeviennent disponibles pour le transport du dioxygène, et le monoxyde de carbone libéré s'évacue par les poumons.

Exercice 2 : Mon poisson s'est noyé…

10 points

1) Diluer 25 fois une solution revient à diviser sa concentration par $F = 25$:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_0}{F} = \frac{2{,}0\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}{25} = 8{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$$

Par définition, $\mathrm{pH} = -\log \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}$, d'où $\mathrm{pH} = -\log(8{,}0 \times 10^{-2})$:

$$\boxed{\mathrm{pH} \approx 1{,}1}$$

La solution versée reste très acide (l'eau de l'aquarium utilisée pour diluer n'apporte qu'une quantité négligeable d'ions oxonium).

2) **a.** L'acide carbonique transfère un ion H^+ à une molécule d'eau, base du couple H_3O^+/H_2O :

$$\boxed{\mathrm{H_2CO_3(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)}}$$

b. Quantité d'acide carbonique apportée : $n_0 = C\,V = 30 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 0{,}200\,\mathrm{L} = 6{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$. L'eau, solvant, est en excès.

Équation	H_2CO_3(aq) +	H_2O (l) $\rightleftharpoons$	HCO_3^- (aq) +	H_3O^+(aq)
État initial ($x = 0$)	n_0	excès	0	0
État final réel ($x = x_f$)	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f
Si totale ($x = x_{\max}$)	$n_0 - x_{\max} = 0$	excès	$x_{\max} = n_0$	$x_{\max} = n_0$

On néglige les ions oxonium dus à l'autoprotolyse de l'eau.

c. On divise chaque quantité finale par le volume V de la solution :

$$\boxed{[\mathrm{H_2CO_3}]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} \quad \text{et} \quad [\mathrm{HCO_3^-}]_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f = \frac{x_f}{V}}$$

d. La constante d'acidité est le quotient de réaction de l'équation de la question a. à l'équilibre (l'eau, solvant, n'y figure pas) :

$$K_{\mathrm{A1}} = \frac{[\mathrm{HCO_3^-}]_f \times [\mathrm{H_3O^+}]_f}{[\mathrm{H_2CO_3}]_f \times c^\circ} = \frac{\dfrac{x_f}{V} \times \dfrac{x_f}{V}}{\dfrac{n_0 - x_f}{V} \times c^\circ}$$

En simplifiant par V : $\boxed{K_{\mathrm{A1}} = \dfrac{x_f^2}{c^\circ\,V\,(n_0 - x_f)}}$.

e. C'est une équation du second degré en x_f, de discriminant

$$\Delta = (8{,}0 \times 10^{-8})^2 + 4 \times 4{,}8 \times 10^{-10} \approx 1{,}92 \times 10^{-9}.$$

Elle a deux racines, $x = \dfrac{-8{,}0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$, soit environ $2{,}19 \times 10^{-5}$ et $-2{,}19 \times 10^{-5}$. Un avancement final étant positif, seule la première convient : $x_f = 2{,}19 \times 10^{-5}\,\text{mol}$, soit

$$\boxed{x_f \approx 2{,}2 \times 10^{-5}\,\text{mol}}$$

Concentrations à l'état final, avec $V = 0{,}200\,\text{L}$ (on garde la valeur non arrondie de x_f) :

$$[\text{HCO}_3^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{2{,}2 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0{,}200\,\text{L}}$$

$$\boxed{[\text{HCO}_3^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \approx 1{,}1 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{6{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} - 2{,}2 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0{,}200\,\text{L}} \approx \boxed{3{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

La concentration en acide carbonique n'a presque pas changé par rapport à C : très peu d'acide a réagi.

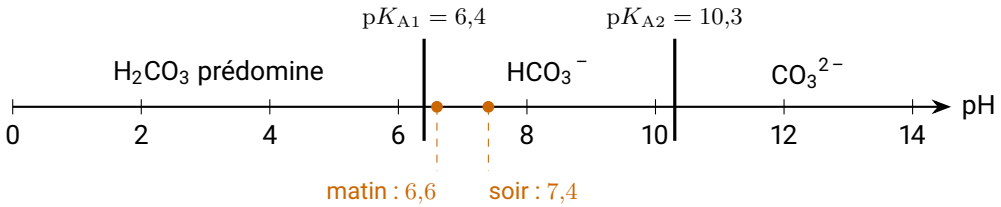
f. $\text{pH} = -\log \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ} = -\log(1{,}1 \times 10^{-4})$, d'où $\boxed{\text{pH} \approx 4{,}0}$: on retrouve la valeur mesurée.

g. Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{n_0} = \frac{2{,}2 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{6{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\tau \approx 3{,}6 \times 10^{-3} = 0{,}36\,\%}$$

$\tau < 1$: la réaction de l'acide carbonique avec l'eau n'est pas totale, elle conduit à un équilibre. Un acide dont la réaction avec l'eau est limitée est un **acide faible** ; ici, moins de quatre molécules sur mille ont réagi.

3) Dans un couple, la forme acide est majoritaire quand le pH est inférieur au $\text{p}K_\text{A}$, la forme basique quand il lui est supérieur ; HCO_3^-, base du premier couple et acide du second, prédomine entre les deux $\text{p}K_\text{A}$.



Le matin ($\text{pH} = 6{,}6$) comme le soir ($\text{pH} = 7{,}4$), le pH est compris entre $\text{p}K_{\text{A}1} = 6{,}4$ et $\text{p}K_{\text{A}2} = 10{,}3$: c'est l'**ion hydrogénocarbonate** HCO_3^- qui prédomine. Le matin, le pH étant proche de $\text{p}K_{\text{A}1}$, l'acide carbonique reste présent en quantité notable.

4) **a.** Ici, l'ion hydrogénocarbonate joue le rôle d'acide : il donne un ion H^+ à une molécule d'eau :

$$\boxed{HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)}$$

b. À l'équilibre, $K_{A2} = \dfrac{[CO_3^{2-}] \times [H_3O^+]}{[HCO_3^-] \times c^\circ}$. On prend l'opposé du logarithme de chaque membre, en utilisant $\log(a\,b) = \log a + \log b$:

$$-\log K_{A2} = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} - \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{soit} \quad pK_{A2} = \text{pH} - \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$\boxed{\text{pH} = pK_{A2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}}$$

c. Si $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$, le rapport vaut 1 et $\log 1 = 0$: $\boxed{\text{pH} = pK_{A2} = 10{,}3}$. C'est la frontière entre les domaines de prédominance des deux espèces.

5) *Démarche* : calculer la quantité d'ions carbonate apportée, la quantité d'ions oxonium présente, en déduire ce qui reste d'ions oxonium après la réaction totale, puis le pH, et le comparer à 7.

Ions carbonate apportés. D'après l'équation de dissolution, une mole de $CaCO_3$ libère une mole d'ions CO_3^{2-} :

$$n(CO_3^{2-}) = n(CaCO_3) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2{,}0\,\text{g}}{100\,\text{g·mol}^{-1}} = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

Ions oxonium initialement présents dans $V = 150\,\text{L}$ d'eau à $\text{pH} = 3{,}0$:

$$n_i(H_3O^+) = [H_3O^+]_i \times V = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} \times V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1} \times 150\,\text{L} = 0{,}15\,\text{mol}$$

Bilan de la réaction totale. D'après les nombres stœchiométriques, chaque ion carbonate consomme deux ions oxonium. Comme $\dfrac{n_i(H_3O^+)}{2} = 7{,}5 \times 10^{-2}\,\text{mol} > n(CO_3^{2-})$, les ions carbonate sont entièrement consommés (réactif limitant) et ils font disparaître

$$n_{\text{cons}}(H_3O^+) = 2 \times n(CO_3^{2-}) = 2 \times 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol} = 4{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

Il reste donc $n_f(H_3O^+) = 0{,}15\,\text{mol} - 4{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol} = 0{,}11\,\text{mol}$ d'ions oxonium.

pH final (le volume ne change pratiquement pas) :

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{0{,}11\,\text{mol}}{150\,\text{L}} \approx 7{,}3 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$$

$$\text{pH}_f = -\log(7{,}3 \times 10^{-4}) \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\text{pH}_f \approx 3{,}1}$$

Conclusion. Le pH passe seulement de $3{,}0$ à $3{,}1$, loin de 7 : après l'ajout d'un cinquième de bâton de craie, l'eau reste très acide : elle **n'est pas neutre**. Même $7{,}5\,\text{g}$ de craie, qui consommeraient tous les ions oxonium, laisseraient une eau acide (pH d'environ 5) à cause de l'acide carbonique formé.

Exercice 3 : Un détecteur de fumées radioactif

6,5 points

1) Énergie cinétique initiale d'une particule α :

$$E_c = \frac{1}{2}\, m_\alpha\, v_0^2 = \frac{1}{2} \times 6{,}64 \times 10^{-27}\,\text{kg} \times \left(1{,}5 \times 10^{7}\,\text{m·s}^{-1}\right)^2 \approx 7{,}5 \times 10^{-13}\,\text{J}$$

Conversion en électronvolts (on garde la valeur non arrondie) :

$$E_c = \frac{7{,}47 \times 10^{-13}\,\text{J}}{1{,}6 \times 10^{-19}\,\text{J·eV}^{-1}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{E_c \approx 4{,}7 \times 10^{6}\,\text{eV} = 4{,}7\,\text{MeV}}$$

Cette énergie est plusieurs centaines de milliers de fois supérieure aux $12\,\text{eV}$ nécessaires : une particule α a largement de quoi ioniser des molécules de dioxygène (et même un grand nombre d'entre elles le long de son trajet).

2) Poids de la particule : $P = m_\alpha\, g = 6{,}64 \times 10^{-27}\,\text{kg} \times 9{,}81\,\text{N·kg}^{-1} \approx 6{,}51 \times 10^{-26}\,\text{N}$.

Force électrique : $F_e = q\,E = 2\,e\,\dfrac{U}{d}$, avec $E = \dfrac{15\,\text{V}}{2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{m}} = 6{,}0 \times 10^{2}\,\text{V·m}^{-1}$:

$$F_e = 2 \times 1{,}6 \times 10^{-19}\,\text{C} \times 6{,}0 \times 10^{2}\,\text{V·m}^{-1} \approx 1{,}9 \times 10^{-16}\,\text{N}$$

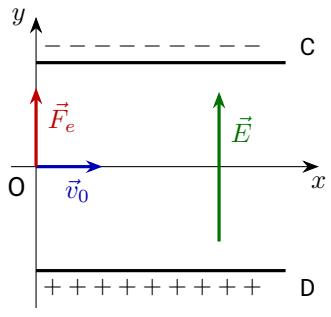
On compare les deux forces par leur rapport (valeurs non arrondies) :

$$\frac{F_e}{P} = \frac{1{,}92 \times 10^{-16}}{6{,}51 \times 10^{-26}} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{F_e}{P} \approx 2{,}9 \times 10^{9}}$$

La force électrique est près de trois milliards de fois plus intense que le poids : négliger le poids est tout à fait justifié.

3)

Le champ $\vec{E}$ créé entre les armatures d'un condensateur plan est uniforme; il est orthogonal aux plaques et pointe de la plaque positive (D) vers la plaque négative (C), donc vers le haut, dans le sens de l'axe Oy.
La force électrique s'écrit $\vec{F_e} = q\,\vec{E} = 2e\,\vec{E}$. La charge $2e$ étant positive, $\vec{F_e}$ a même direction et même sens que $\vec{E}$; elle s'applique à la particule, au point O.
Les deux vecteurs sont tracés sans souci d'échelle (ils ne sont pas de même nature).



4) *Système* : la particule α, de masse m_α. *Référentiel* : terrestre, supposé galiléen. *Force* : la force électrique $\vec{F_e} = 2e\,\vec{E}$ seulement (poids négligé, chocs ignorés).

D'après la **deuxième loi de Newton**, $\vec{F_e} = m_\alpha\,\vec{a}$, d'où $\vec{a} = \dfrac{2e}{m_\alpha}\,\vec{E}$. Le champ est dirigé selon $+$Oy et vaut $E = \dfrac{U}{d}$, donc :

$$a_x = 0 \qquad \text{et} \qquad a_y = \frac{2\,e\,U}{m_\alpha\,d}$$

Le vecteur accélération est la dérivée du vecteur vitesse : on cherche des primitives. Avec les conditions initiales $v_x(0) = v_0$ et $v_y(0) = 0$ ($\vec{v_0}$ est parallèle à Ox) :

$$v_x(t) = v_0 \qquad \text{et} \qquad v_y(t) = \frac{2\,e\,U}{m_\alpha\,d}\,t$$

Le vecteur vitesse est la dérivée du vecteur position. La particule étant en O à $t = 0$, $x(0) = 0$ et $y(0) = 0$, si bien que les deux nouvelles constantes valent zéro :

$$x(t) = v_0\,t \qquad \text{et} \qquad y(t) = \frac{1}{2} \times \frac{2\,e\,U}{m_\alpha\,d}\,t^2 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{x(t) = v_0\,t \quad \text{et} \quad y(t) = \frac{e\,U}{m_\alpha\,d}\,t^2}$$

Le 2 de la charge $q = 2e$ compense le facteur $\frac{1}{2}$ issu de la seconde intégration.

5) La particule arrive à l'abscisse L à l'instant t_L vérifiant $v_0\,t_L = L$, soit

$$t_L = \frac{L}{v_0} = \frac{3{,}0 \times 10^{-2}\,\text{m}}{1{,}5 \times 10^{7}\,\text{m·s}^{-1}} = 2{,}0 \times 10^{-9}\,\text{s}.$$

En remplaçant t par t_L dans l'expression de $y(t)$:

$$y_L = \frac{e\,U}{m_\alpha\,d}\left(\frac{L}{v_0}\right)^2 = \frac{1{,}6 \times 10^{-19}\,\text{C} \times 15\,\text{V}}{6{,}64 \times 10^{-27}\,\text{kg} \times 2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{m}} \times \left(2{,}0 \times 10^{-9}\,\text{s}\right)^2$$

$$\boxed{y_L \approx 5{,}8 \times 10^{-8}\,\text{m}}$$

La particule ne s'écarte de l'axe Ox que d'environ $58\,\text{nm}$ sur $3{,}0\,\text{cm}$ de parcours, soit un écart relatif de l'ordre de 10^{-6} : sa trajectoire, parabolique en toute rigueur, est indiscernable d'une droite. On peut donc assimiler le mouvement à un mouvement rectiligne (et même uniforme, puisque v_y reste négligeable devant v_0).

6) D'après l'expression $y_L = \dfrac{e\,U\,L^2}{m_\alpha\,d\,v_0^2}$, la déviation augmente si l'on **augmente la tension** U entre les plaques : le champ $E = \dfrac{U}{d}$, donc la force électrique, devient plus intense. On peut aussi rapprocher les plaques (diminuer d, ce qui augmente E) ou les allonger (augmenter L, la particule restant plus longtemps soumise à la force). Une seule proposition justifiée est attendue.