



**Consignes générales :**

- L'ordre est indifférent, mais on séparera clairement les exercices ;
- il est conseillé de tous les aborder (difficulté progressive dans un exercice).
- Toute question, même qualitative, appelle une réponse argumentée.
- La qualité de la rédaction (*français et écriture mathématique*) sera notée.
- La qualité de la présentation également : soin, aération, résultats encadrés.
- Une application numérique sans unité explicite et appropriée ne sera pas prise en compte.
- Pour le nombre de chiffres significatifs à conserver pour le résultat final, on s'aligne sur la donnée la moins précise, avec au moins 2 chiffres significatifs (sauf indication contraire).

**1- PENDULE AMORTI**

Une bille M de masse  $m$  est fixée à une barre rigide, de longueur  $r$ , de masse négligeable devant  $m$ , mobile en rotation dans le plan de figure autour de l'axe fixe Oz. On se place en référentiel galiléen.

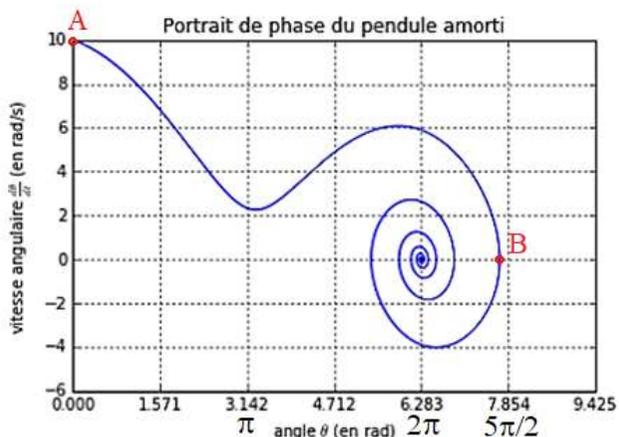
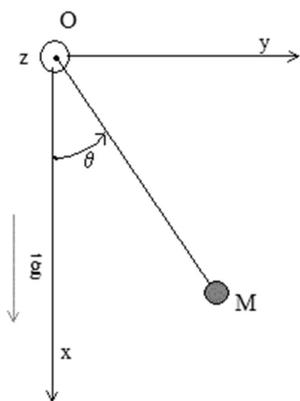
La variable d'étude du mouvement est l'angle  $\theta$  orienté entre la verticale descendante Ox et la tige.

On étudie le retour à l'équilibre après excitation (relaxation), sans action extérieure autre que le poids et les frottements divers, qui seront *modélisés* par une force  $\vec{F} = -\alpha \vec{v}$  ( $\alpha > 0$ ) agissant sur M.

1. Exprimer l'énergie potentielle de la bille en fonction de  $\theta$ , avec la convention  $E_p(\theta=0)=0$ .
2. En déduire l'énergie mécanique  $E_m(t)$ , en fonction de l'angle  $\theta(t)$  et de sa dérivée  $\dot{\theta}(t)$ .
3. Exprimer la puissance  $P_f(t)$  des frottements, en fonction de  $\dot{\theta}(t)$ .
4. Établir l'équation différentielle du deuxième ordre, non linéaire, régissant l'évolution de  $\theta(t)$ . Dans quel cas peut-on avoir  $\theta(t) = A \cos(\omega t + \varphi) e^{-t/\tau}$  ? (aucun calcul n'est demandé)
5. Une expérience donne le portrait de phase ci-dessous :  $\dot{\theta}(t) = \frac{d\theta}{dt}$  en fonction de  $\theta(t)$ .

Préciser les valeurs initiales et finales de  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  ; justifier par des considérations énergétiques.

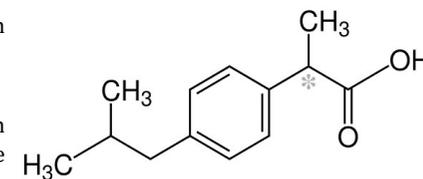
6. Décrire qualitativement le mouvement de A à B, puis à partir de B.



**2- TITRAGE D'UN COMPRIME D'IBUPROFENE**

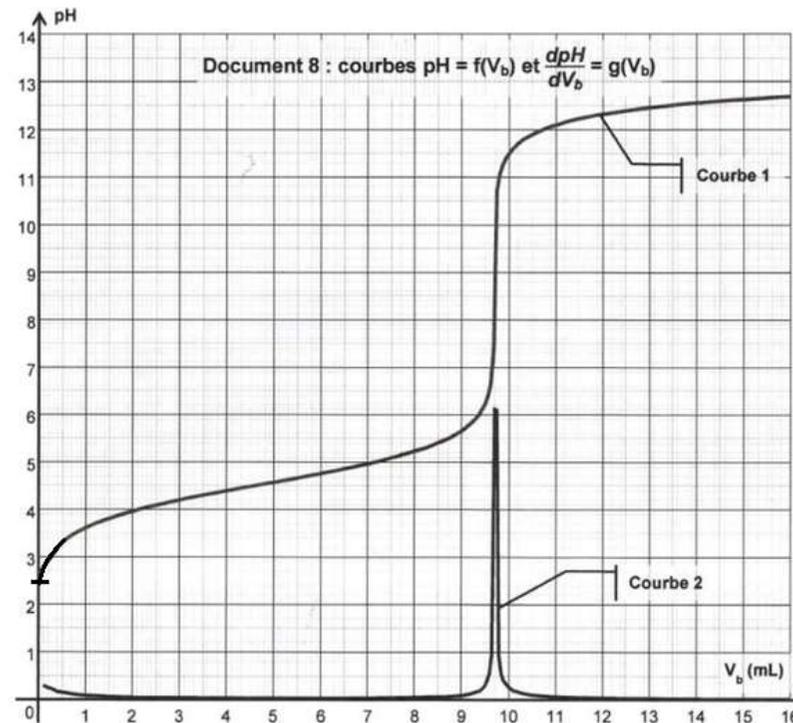
L'ibuprofène, anti-inflammatoire breveté en 1961, est le nom commun de l'acide (RS)-2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque ; il est commercialisé ainsi ou sous d'autres noms de marques.

1. Justifier que cette molécule ne possède qu'un hydrogène acide, à identifier bien sûr.  
Dans la suite on la désignera simplement par AH.



Après préparation convenable, l'ibuprofène d'un comprimé d'anti-inflammatoire est dissous dans de l'eau distillée et on dose cette solution par la soude.

Le suivi pH-métrique du dosage conduit aux courbes suivantes :

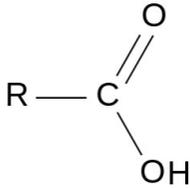


2. Pourquoi peut-on affirmer que l'ibuprofène n'est pas un acide fort ?  
Déduire de la courbe la valeur du pKa du couple AH/A-.
3. Quelle est la réaction de titrage, et combien vaut sa constante ?  
En déduire la masse d'ibuprofène dans le comprimé, sachant que la masse molaire est de 206 g/mol et que la concentration de la soude utilisée est  $c_b = 0,20$  mol/L.
4. Un dosage colorimétrique était-il possible ? À quelle condition ?
5. Les valeurs de volume et de pH étant enregistrées dans des listes, coder en Python la construction de la liste des valeurs dérivées (en compréhension ou par une boucle).
6. Coder en Python la détection de l'équivalence par l'étude des dérivées, et préciser l'instruction qui donne la valeur du volume équivalent  $v_e$ .
7. Calculer théoriquement les valeurs de la concentration  $c_a$  en acide, puis du pH à l'équivalence.

## DOSAGE - corrigé

1. La libération d'un proton H<sup>+</sup> implique la rupture hétérolytique d'une liaison A-H en A<sup>-</sup> et H<sup>+</sup>, ce qui se produit si la liaison A-H est suffisamment polarisée. Ce n'est pas le cas des liaisons C-H car les électronégativités des deux atomes sont proches ; la liaison O-H du groupement acide COOH est en revanche fortement polarisée et c'est elle qui libère H.

Complément (hors programme) : cette acidité s'explique par l'effet inductif dans le groupe carboxyle COOH : la liaison C=O étant polarisée, le carbone présente un excès de charge positive et attire les électrons de l'autre oxygène. Or cet autre oxygène est lui-même lié à un hydrogène, et cette liaison est aussi polarisée, donc l'électron de l'hydrogène qui s'est rapproché de l'oxygène est attiré à son tour par le carbone électrophile. Cet hydrogène devient très facilement mobile. (wikipedia)



2. Ce n'est pas un dosage acide fort - base forte car **le pH à l'équivalence est visiblement différent de 7**.

Il s'agit donc d'un acide faible, et **le pH à l'équivalence est supérieur à 7** car c'est le pH de la solution de base conjuguée obtenue par réaction totale de l'acide avec la base forte titrante.

On sait qu'alors **le pH à la demi-équivalence est égal au pKa du couple**, soit ici **pKa ≈ 4,5**.

3. La réaction de titrage est  $AH + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O$ , de constante  $K = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$  soit  $K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,5}$ .

Il est légitime de considérer cette **réaction totale**.

À l'équivalence :  $n(\text{réactif titré}) = n(\text{réactif titrant})$  donc ici  $n_a = c_b v_e$  où  $v_e \approx 9,7 \text{ mL}$ .

La masse d'ibuprofène dans le comprimé est donc  $m_{ibu} = M_{ibu} c_b v_e \approx 400 \text{ mg}$ , cqfv.

4. Un dosage colorimétrique est possible car **le saut de pH est net et d'amplitude suffisante** pour englober la zone de virage d'un indicateur coloré. Il faut pour cela un IC de pKa voisin de 9 ; **l'hélianthine** (incoloro-rose) convient parfaitement, avec sa **zone de virage entre 8 et 10**.
5. Code Python de la **liste des valeurs dérivées** :

en compréhension :	par une boucle :
<pre>pHder = [ ( pH[k+1] - pH[k-1] ) /           ( v[k+1] - v[k-1] )           for k in range( 1 , len(v)-1 ) ] # s'il y a n volumes il y a n-2 dérivées</pre>	<pre>pHder = [] for k in range( 1 , len(v)-1 ) :     pHder.append( ( pH[k+1] - pH[k-1] ) /                   ( v[k+1] - v[k-1] ) )</pre>

6. La détection de l'équivalence consiste à **trouver le maximum dans la liste** des valeurs  $dpH/dv$  :

```
pos = 0 ; max = pHder[0]
for k in range(len(pHder)) :
    if pHder[k] > max :
        pos = k ; max = pHder[k]
Veq = v[k+1] # décalage d'une valeur
```

7. Calculer théoriquement la concentration  $c_a$  et le pH à l'équivalence.

état initial :

Il y a solvolysé acide :  $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$  ;  
 $Q_r = K$  donne  $\frac{h^2}{c_a - h} = K_a$  et on a  $pH_{initial} \approx 2,5$  ;  
 cela permet de calculer  $c_a \approx 0,20 \text{ mol/L}$ .

équivalence :

Comme  $c_b = c_a$ , on a  $v_e = v_a$  : entre l'état initial et l'équivalence, le volume de la solution double.  
 On a donc une solution de base conjuguée A<sup>-</sup> de concentration  $c_a/2$ .

Il y a solvolysé basique :  $A^- + H_2O \leftrightarrow AH + OH^-$ .  
 Son étude donne **pH<sub>eq</sub> ≈ 8,8** (OK p/r courbe).

## PENDULE AMORTI - corrigé

On se place en référentiel terrestre galiléen.

1. La seule force conservative est le poids  $\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{u}_x$ , d'où  $E_p(x) = -mgx + Cte$ . Avec  $x = r \cos \theta$  et en prenant  $E_p(\theta = 0) = 0 \Rightarrow Cte = mgr$  on a :  $E_p(\theta) = mgr(1 - \cos \theta)$ .

2. Mouvement circulaire donc  $\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_\theta$  ; par suite  $E_c(\dot{\theta}) = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow E_c(\dot{\theta}) = \frac{1}{2}mr^2\dot{\theta}^2$ .

L'énergie mécanique  $E_m = E_c + E_p$  est donc ici  $E_m(\theta, \dot{\theta}) = \frac{1}{2}mr^2\dot{\theta}^2 + mgr(1 - \cos \theta)$ .

3. La force de frottement est  $\vec{F} = -\alpha\vec{v} = -\alpha r\dot{\theta}\vec{u}_\theta$  ; sa puissance est  $P = \vec{F} \cdot \vec{v} = -\alpha r^2\dot{\theta}^2$ .

4. Le théorème de la puissance mécanique  $\frac{dE_m}{dt} = P_{non\ cons}$  donne après simplification par  $\dot{\theta}$  (car  $\dot{\theta}$  fonction nulle caractérise l'équilibre) :  $\ddot{\theta} + \frac{\alpha}{m}\dot{\theta} + \frac{g}{r}\sin \theta = 0$  (E.D. non linéaire).

La solution proposée décrit un *oscillateur harmonique faiblement amorti* ( $Q > 1/2$ ) en régime pseudopériodique. L'E.D. doit alors être de la forme  $\ddot{\theta} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{\theta} + \omega_0^2\theta = 0$ , ce qui s'obtient à partir de l'E.D. précédente *dans le cas des « petits angles »* (en pratique jusqu'à une vingtaine de degrés).

5. Comme les frottements dissipent continuellement l'énergie mécanique, celle-ci est une fonction strictement décroissante du temps, et l'état final correspond donc à  $E_m = 0$ , le système étant immobile, d'où  $E_c = 0$  et  $E_p = 0$ . Cela correspond à  $\dot{\theta}(\text{finale}) = 0 \text{ rad.s}^{-1}$  et  $\theta(\text{finale}) = 2\pi \text{ rad}$ .

Le point de départ est donc A, avec  $\dot{\theta}(0) = 10 \text{ rad.s}^{-1}$  et  $\theta(0) = 0 \text{ rad}$ .

**NB** : on peut aussi raisonner sur le sens de parcours d'un portrait de phase : lorsque sa dérivée est positive, la grandeur en abscisse augmente, et inversement si la dérivée est négative ; on conclut ainsi qu'une telle courbe est toujours *parcourue dans le sens horaire*.

6. De A à B la vitesse angulaire est toujours positive, ce qui signifie que le pendule tourne dans le sens direct : *il décrit un tour complet* ( $\theta$  varie de 0 à  $2\pi$ ), puis *monte sur un peu moins d'un demi-tour* et s'immobilise au point représenté sur le portrait de phase par B ( $\dot{\theta} = 0$ ).

Comme ce n'est pas un état d'équilibre ( $\sum \vec{F}_{ext} \neq \vec{0}$ ), *il retombe* et  $\theta$  diminue (sens horaire), passe par la verticale et remonte de l'autre côté ( $\dot{\theta} < 0$ ), s'arrête, repart dans le sens direct, et ainsi de suite, *effectuant quelques oscillations* avant de s'immobiliser en position verticale, position de repos.

— = FIN = —