

**DS7 - Chimie et Thermo (2 heures)**

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront dans une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. Les candidats soigneront leur copie en conséquence. En particulier, les expressions littérales et les résultats des applications numériques seront **encadrés**. On changera de page pour un nouveau problème et on respectera les notations de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**Sujet à rendre, calculatrice interdite.**

Nom :

Les questions jugées complexes sont repérées par \*.

## I Cours

1. Exprimer le travail  $W$  des forces de pression pour une transformation isotherme réversible appliquée à un gaz parfait, en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_0$ ,  $P_f$  et  $P_i$ .
2. Qu'est-ce qu'une fonction d'état, quelle est sa propriété ? Quelle conséquence cela a-t-il sur un cycle ? Donner un exemple de fonction d'état.
3. Rappeler les hypothèses à vérifier pour pouvoir utiliser les lois de Laplace.
4. Établir l'expression de  $\Delta S$  pour un gaz parfait en fonction des températures et volumes.
5. Établir l'expression de  $\Delta S$  pour un gaz parfait en fonction des températures et pressions.

## II Chimie

### II.1 Titrage du glucose dans un jus d'orange

Le glucose, un sucre de formule brute  $C_6H_{12}O_6$ , est stocké chez les plantes sous forme d'amidon et chez les animaux sous forme de glycogène, qui peuvent être hydrolysés à tout moment pour redonner des molécules de glucose prêtes à être dégradées en fournissant de l'énergie dès que la cellule en a besoin. Nous allons nous intéresser au titrage du glucose dans un jus d'orange selon le protocole proposé dans le document ci-dessous.

- Presser une demi-orange et filtrer sur Büchner sous pression réduite pour récupérer le jus.
- Diluer 5 fois le jus d'orange. Cette solution est nommée (S1).
- En se plaçant en milieu basique, oxyder le glucose présent dans  $V_G = 20,0$  mL de la solution (S1) à l'aide de 20,0 mL de solution aqueuse de diiode de concentration  $C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans cette étape il se produit deux réactions :  
 Dismutation du diiode :  $3 \text{I}_{2(\text{aq})} + 6 \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 5 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$   
 Réaction du glucose avec les ions iodates :  $3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})} + \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{7(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- Revenir en milieu acide pour reformer du diiode par une réaction de médiamutation :  

$$6 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 5 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 3 \text{I}_{2(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$
- Titrer le diiode présent par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On obtient un volume équivalent  $V_{\text{éq}} = 8,8 \text{ mL}$ .

6. Écrire la réaction de titrage du diiode  $\text{I}_2$  par les ions thiosulfates  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Comment repère-t-on l'équivalence du titrage ? On donne les couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .
7. \* Exprimer la concentration massique en glucose dans le jus d'une orange.
8. Effectuer l'application numérique en ordre de grandeur.

### II.2 Toxicité du plomb

En France, après plusieurs reports d'interdiction, la grenaille de plomb est théoriquement interdite en chasse depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portant vers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérigène et inutile à l'organisme. La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles et

est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme le plomb, sous la forme de l'ion plombeux  $Pb^{2+}$ , après passage par le sang se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium  $Ca^{2+}$ . Sa période (temps de demi-vie) vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de  $10 \mu g$  d'élément  $Pb$  par litre.

On donne, sur la figure ci-dessous, le diagramme potentiel-pH du plomb à  $25^\circ C$  tracé pour une concentration  $C = 10^{-4} mol.L^{-1}$  en traits pleins. Les droites de l'eau sont représentées en tirets. Les pointillés servent à lire les valeurs numériques. Les seules espèces présentes en solution sont les ions  $Pb^{2+}$  et  $(HPbO_2)^-$ , les autres espèces oxydes et métal sont solides.

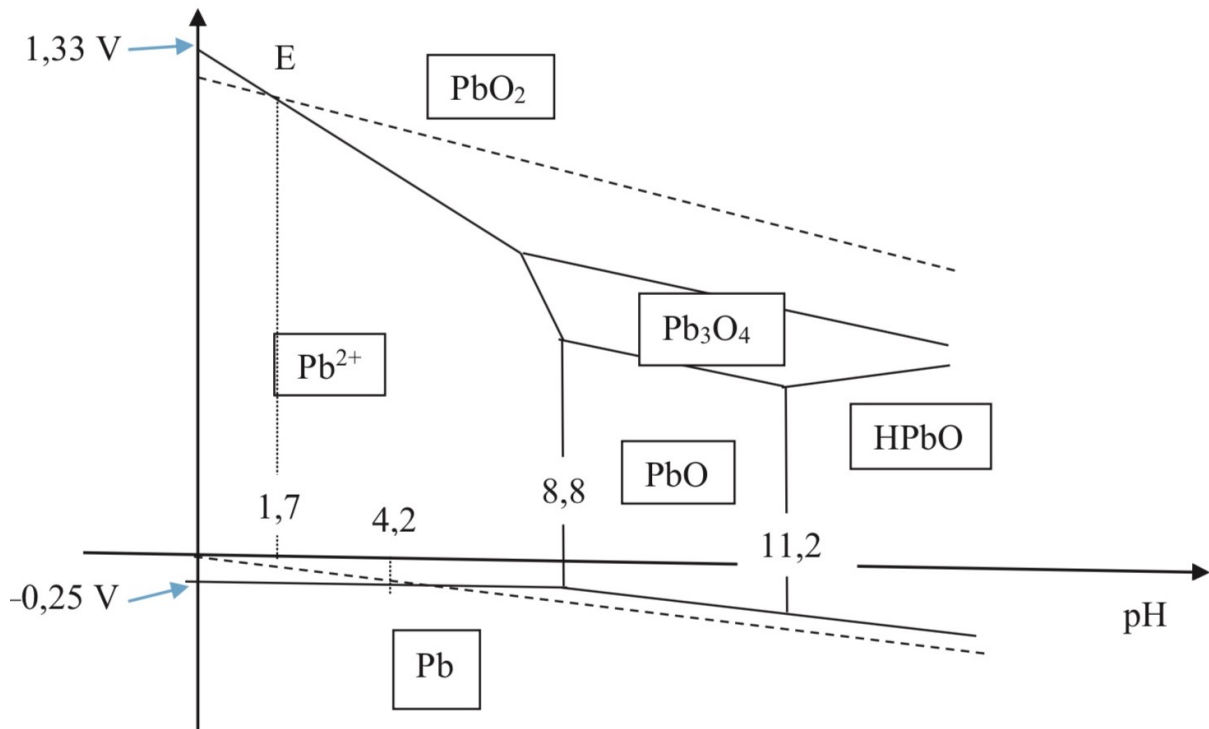
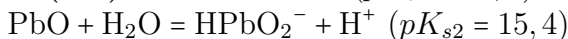
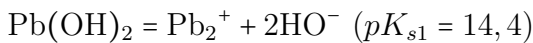


FIGURE 1 – Diagramme  $E$ -pH du plomb (les échelles ne sont pas respectées)

9. Indiquer quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une solution aqueuse acide et quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une eau acide aérée.

10. Les canards ingurgitent les grenailles dans leur gésier qui est fortement acide. Pourquoi sont-ils touchés par le saturnisme ?

Les réactions de dissolution sont liées aux équilibres suivants :



11. Établir que la solubilité  $s$  du plomb dans l'eau est la somme de deux termes qui dépendent du pH.

12. \* Montrer que la solubilité  $s(pH)$  passe par un extremum pour un pH dont on établira l'expression.

### III Thermodynamique

#### III.1 Une histoire de baignoire

Pour vous faire couler un bain à  $T_f = 35^\circ C$ , vous disposez d'un robinet d'eau chaude à  $T_2 = 80^\circ C$  et d'un robinet d'eau froide à  $T_1 = 20^\circ C$ . La baignoire doit contenir  $V = 200 L$  d'eau. Hypothèse : on suppose

que la baignoire constitue un calorimètre idéal.

13. Quels sont les masses respectives d'eau chaude et et froide qu'il faut mélanger ?
14. Exprimer la création d'entropie de l'ensemble lié à ce mélange, en fonction de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $c_{eau}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_f$ .
15. Le robinet d'eau chaude à  $80^\circ\text{C}$  est cassé, vous utilisez une bouilloire électrique de puissance  $P=2000$  W. Exprimer puis évaluer la durée  $\Delta t$  de chauffe de l'eau qui est initialement à  $20^\circ\text{C}$ . On rappelle que la capacité thermique massique de l'eau est  $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ .

### III.2 Cycle sur un gaz parfait

On fait subir un cycle de transformations à  $n$  moles d'un gaz supposé parfait de coefficient adiabatique  $\gamma = 1,4$ . Le cycle est réversible. On indique qu'un cycle est moteur si  $W_{cycle} < 0$ . On part de l'état  $A$  :

- détente isobare à la pression  $P_A$  jusqu'à l'état  $B$  ;
- détente isotherme à la température  $T_B$  jusqu'à l'état  $C$  ;
- détente isochore au volume  $V_C$  jusqu'à l'état  $D$  ;
- compression isotherme à la température  $T_A$  jusqu'à l'état  $A$ .

16. Démontrer la relation de Mayer.
17. Tracer les états sur le diagramme  $(P, V)$  directement sur le sujet en annexes en faisant apparaître  $V_i$  et  $P_i$  pour  $i = A, B, C, D$  ainsi que les flèches qui précisent le sens des transformations.
18. Établir l'expression de  $W_{AB}$  en fonction de  $P_A$ ,  $V_A$  et  $V_B$ .
19. Établir l'expression de  $Q_{AB}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_A$  et  $T_B$ .
20. Établir l'expression de  $W_{BC}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_B$ ,  $V_B$  et  $V_C$ .
21. Établir l'expression de  $Q_{BC}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_B$ ,  $V_B$  et  $V_C$ .
22. Établir l'expression de  $W_{CD}$ .
23. Établir l'expression de  $Q_{CD}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_B$  et  $T_A$ .
24. Établir l'expression de  $W_{DA}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_A$ ,  $V_D$  et  $V_A$ .
25. Établir l'expression de  $Q_{DA}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_A$ ,  $V_D$  et  $V_A$ .
26. Compléter le tableau directement sur le sujet en annexes avec les expressions établies aux questions précédentes.
27. Analyser le signe du travail total sur le cycle  $W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$ . Dans l'ensemble le gaz reçoit-il ou donne-il du travail ? Peut-on envisager l'utilisation de ce système en tant que moteur ?
28. Aurait-on pu prévoir ce résultat graphiquement ?
29. Établir l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S_{AB}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_A$  et  $T_B$ .
30. Établir l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S_{BC}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_B$ ,  $V_B$  et  $V_C$ .
31. Établir l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S_{CD}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_C$  et  $T_D$ .
32. Établir l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S_{DA}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_A$ ,  $V_D$  et  $V_A$ .

Bon courage et bon travail ! ☺

## Annexes

Diagramme ( $P, V$ ) des transformations (à compléter)

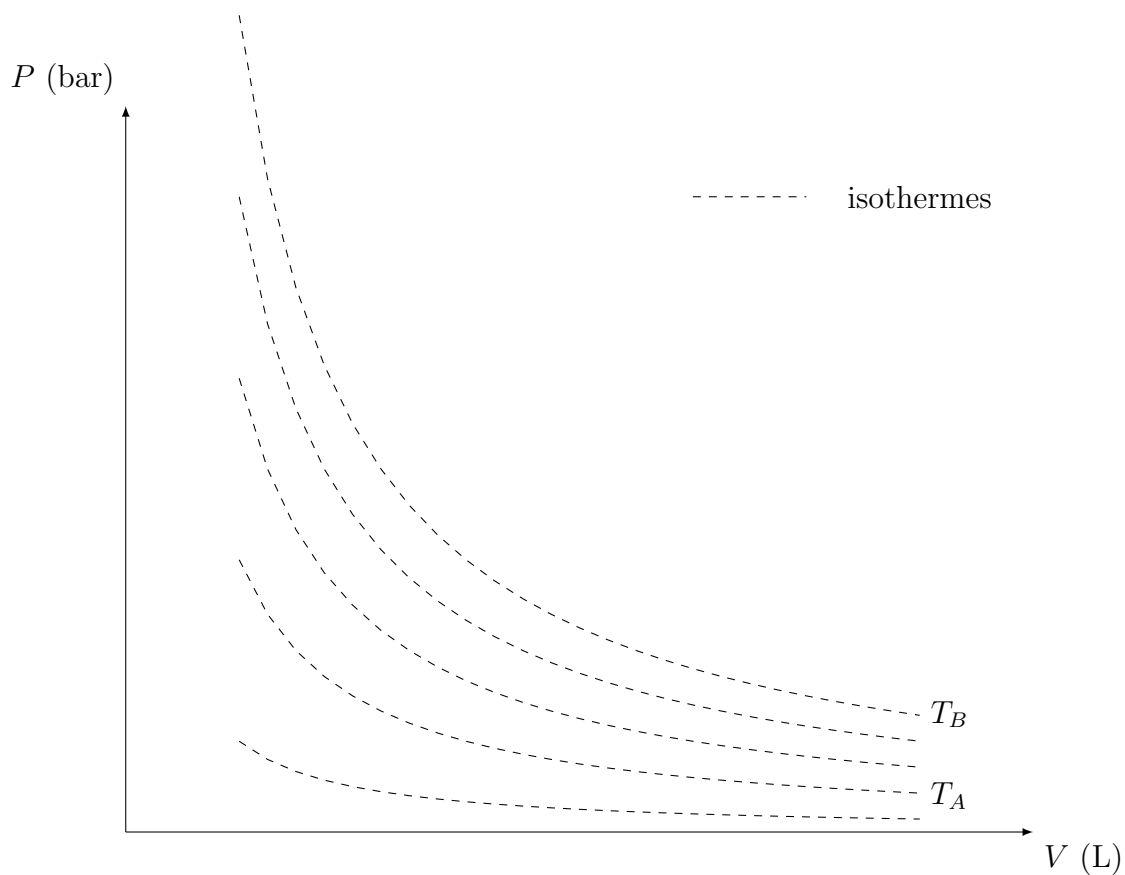


Tableau des échanges énergétiques (à compléter)

	$W$ (J)	$Q$ (J)	$\Delta U$ (J)
$AB$			
$BC$			
$CD$			
$DA$			