DS7C - Chimie et Thermo (2 heures)

Éléments de correction

Les questions jugées complexes sont repérées par ⋆.

I Cours

1. Voir cours et TEST.
2. Voir cours et TEST.
3. Voir cours et TEST.
4. Voir cours et TEST.
5. Voir cours et TEST.

II Chimie

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

d'après Mines-Ponts MP 2022

6. On a les demi-équations : $I_2 + 2e^- = 2I^-$ et $S_4O_6{}^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3{}^{2-}$ soit :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Comme la seule espèce colorée est I_2, l'équivalence peut être repérée par le changement de couleur.

7. Ce type de dosage est un dosage indirecte . Le principe de ce dosage :

- étape 1 : transformer tout l'iode en ion iodate en milieu basique (dismutation de I_2)
- étape 2 : une partie de l'ion iodate réagit complètement avec le glucose (I_2 doit être en excès)
- étape 3 : transformer la partie de $IO_3{}^-$ qui reste en I_2 en milieu acide (médiamutation ou rétrodismutation)
- étape 4 : doser la quantité de I_2 par les ions thiosulfates $S_2O_3{}^{2-}$

Bilan comme si I_2 a réagi avec l'ion thiosulfate et le glucose :

$$n_{tot}(I_2) = n_{\text{glucose}} + \frac{1}{2} n_{\text{thiosulfates}}$$

$$n_{\text{glucose}} = n_{tot}(I_2) - \frac{1}{2} n_{\text{thiosulfates}}$$

$$n_{\text{glucose}} = 5.10^{-2} \times 20.10^{-3} - \frac{1}{2} \times 0,1 \times 8,8.10^{-3}$$

$$n_{\text{glucose}} = 0,56\text{mol}$$

La concentration molaire de glucose dans le jus est $C = 5 \times \frac{0,56.10^{-3}}{20.10^{-3}} = 0,14$ mol/L. Soit une concentration massique $\boxed{c = M \times C}$

8. L'application numérique exacte donne $\boxed{c = 25,2 \text{ g/L}}$. Ordre de grandeur 10^1 g/L.

II.2 Toxicité du plomb

d'après CCP MP 2017

9. D'après le diagramme potentiel-pH, les domaines du plomb solide et de l'eau sont disjoints en milieu acide, donc on a :

$$Pb + 2\,H^+ = Pb^{2+} + H_2$$

(On rappelle que le couple H_2O/H_2 est équivalent à H^+/H_2 Pour l'eau acide aérée, elle contient du dioxygène dissout, c'est donc O_2 qui oxyde le plomb selon :

$$2\,Pb + O_2 + 4\,H^+ = 2\,Pb^{2+} + 2\,H_2O$$

10. Dans le gésier $\boxed{\text{acide}}$ des canards, les réactions précédentes ont lieu, ce qui produit des ions plomb Pb^{2+} hautement toxique et entraînant le saturnisme.

11. Les formes solubles du plomb sont les ions Pb^{2+} et $HPbO_2{}^-$, donc la solubilité s du plomb dans l'eau s'écrit :

$$s = [Pb^{2+}] + [HPbO2^-]$$

De plus, on a : $K_{s1} = [Pb^{2+}][HO^-]^2$ et $K_{s2} = [HPbO2^-][H^+]$. Il vient alors :

$$s = [Pb^{2+}] + [HPbO2^-] = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^2} + \frac{K_{s2}}{[H^+]} = \frac{K_{s1}[H^+]^2}{K_e^2} + \frac{K_{s2}}{[H^+]}$$

Soit finalement : $\boxed{s = \frac{K_{s1}}{K_e^2} 10^{-2pH} + \frac{K_{s2}}{10^{-pH}}}$

12. Pour étudier le minimum de solubilité, afin d'alléger les écritures, posons $[H^+] = h$ et dérivons s par rapport à h :

$$s = \frac{K_{s1}}{K_e^2} h^2 + \frac{K_{s2}}{h}$$

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}h} = \frac{2K_{s1}h}{K_e^2} - \frac{K_{s2}}{h^2}$$

On pose l'annulation de la dérivée pour l'extremum, il vient :

$$h =^3 \sqrt{\frac{K_{s2}K_e^2}{2K_{s1}}}$$

Donc la solubilité passe par un extremum pour : $\boxed{pH = \frac{1}{3}\left(pK_{s2} + 2pK_e - pK_{s1} + \log(2)\right)}$

III Thermodynamique

III.1 Une histoire de baignoire

13. On applique le premier principe à l'ensemble.

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = W + Q$$

il s'agit d'une phase condensée idéale (liquide incompressible et indilatable), donc $W = 0$. De plus on suppose que la baignoire constitue un calorimètre idéal $Q = 0$. Ainsi :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

que l'on peut réécrire :

$$m_1 c_{eau}(T_f - T_1) + m_2 c_{eau}(T_f - T_2) = 0$$

avec m_1 la masse d'eau froide et m_2 la masse d'eau chaude. Il vient :

$$m_1(T_f - T_1) + m_2(T_f - T_2) = 0$$

La baignoire doit également contenir 200 L d'eau, c'est-à-dire 200 kg d'eau, soit :

$$m_1 + m_2 = 200$$

La résolution du système donne : $\boxed{m_1 = 150 \text{ kg}}$ et $\boxed{m_2 = 50 \text{ kg}}$

14. Par application du second principe sur l'ensemble :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_{cree}$$

or on suppose que la baignoire est un calorimètre idéal ($Q = 0$), ainsi :

$$\Delta S = S_{cree}$$

il nous reste donc à exprimer la variation d'entropie ΔS pour l'ensemble. La première identité thermodynamique nous donne :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$$

il s'agit d'eau (liquide supposé incompressible et indilatable), donc le volume est constant, soit :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S$$

il vient :

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T}$$

par additivité de l'énergie interne :

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U_1}{T} + \frac{\mathrm{d}U_2}{T}$$

par définition (et d'après la 1ère loi de Joule) :

$$\mathrm{d}S = \frac{m_1 c_{eau}\mathrm{d}T}{T} + \frac{m_2 c_{eau}\mathrm{d}T}{T}$$

il vient alors :

$$\Delta S = \int_{EI}^{EF} \mathrm{d}S = m_1 c_{eau} \int_{T_1}^{T_f} \frac{\mathrm{d}T}{T} + m_2 c_{eau} \int_{T_2}^{T_f} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

soit :

$$\Delta S = m_1 c_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

finalement, donc l'entropie créée par ce mélange est : $\boxed{S_{cree} = m_1 c_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)}$

15. Par application du premier principe, il vient :

$$\Delta U = m_2 c_{eau} \Delta T = P \Delta t$$

soit :

$$\Delta t = \frac{m_2 c_{eau} \Delta T}{P}$$

$$\Delta t = \frac{50 \times 4180 \times (80 - 20)}{2000} = 50 \times 2,09 \times 60 \text{ (s)} \approx 50 \times 2,09 \text{ (min)}$$

donc : $\boxed{\Delta t \approx 1\text{h}40}$

III.2 Cycle sur un gaz parfait

16. Voir cours.

17. Voir diagramme (P, V) plus loin.

18. La transformation de l'état A à l'état B correspond à une transformation isobare. On arrive à : $\boxed{W_{AB} = -P_A(V_B - V_A)}$

19. Pour une transformation isobare, on peut montrer que :

$$Q_{AB} = \Delta H_{AB} = C_P \Delta T$$

c'est-à-dire : $\boxed{Q_{AB} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_B - T_A)}$

20. La transformation de l'état B à l'état C correspond à une transformation isotherme à la température T_B. On arrive à : $\boxed{W_{BC} = -nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)}$

21. Pour une transformation isotherme, par application du premier principe, on peut montrer que :

$$Q_{BC} = -W_{BC}$$

c'est-à-dire : $\boxed{Q_{BC} = nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)}$

22. La transformation de l'état C à l'état D correspond à une transformation isochore. Ainsi : $\boxed{W_{CD} = 0}$

23. Pour une transformation isochore, on peut montrer que :

$$Q_{CD} = \Delta U_{CD} = C_V \Delta T$$

c'est-à-dire : $\boxed{Q_{CD} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_B)}$

24. La transformation de l'état D à l'état A correspond à une transformation isotherme à la température T_A. On arrive à : $\boxed{W_{DA} = -nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)}$

25. Pour une transformation isotherme, par application du premier principe, on peut montrer que :

$$Q_{DA} = -W_{DA}$$

c'est-à-dire : $\boxed{Q_{DA} = nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)}$

26. Voir tableau plus loin.

27. La somme des travaux est négative, dans l'ensemble le système (gaz) donne du travail au milieu extérieur. $\boxed{\text{Oui}}$, on peut donc l'envisager dans une utilisation en tant que moteur (fournir un travail mécanique).

28. Le cycle est réversible (l'ensemble des transformations sont réversibles), ainsi le travail :

$$W = -\int P_{ext} \mathrm{d}V$$

devient :

$$W = -\int P \mathrm{d}V$$

la somme des travaux devient donc la somme des aires sous les courbes (attention au sens), en sommant, il vient que la somme W est égale à l'opposé de l'aire intérieure du cycle, il s'agit donc bien d'un travail total négatif, cohérent avec l'utilisation d'un moteur.

29. $\Delta S_{AB} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$

30. $\Delta S_{BC} = nR \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$

31. $\Delta S_{CD} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right)$

32. $\Delta S_{DA} = nR \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$

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

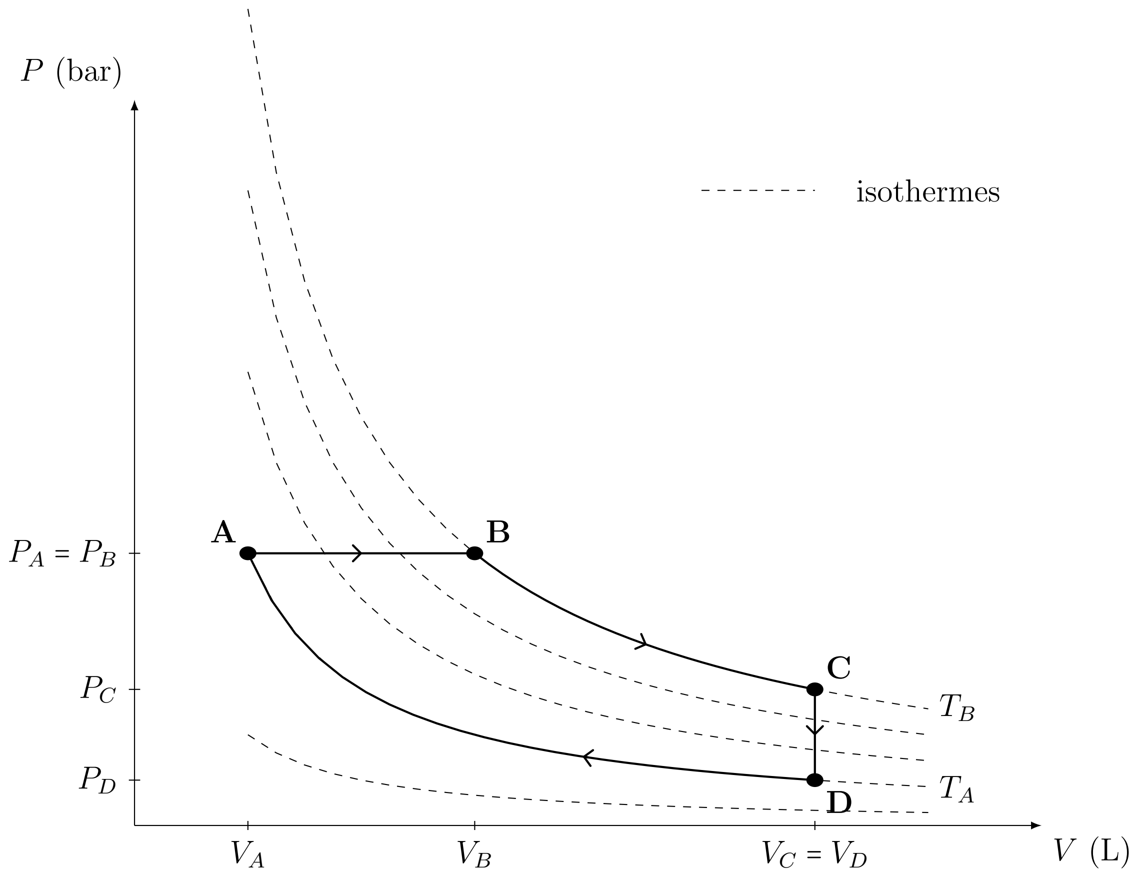

Tableau des échanges énergétiques (à compléter)

	W (J)	Q (J)	ΔU (J)
AB	$-P_A(V_B - V_A)$	$\frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_B - T_A)$	$-P_A(V_B - V_A) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_B - T_A)$
BC	$-nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$	$nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$	0
CD	0	$\frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_B)$	$\frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_B)$
DA	$-nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$	$nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$	0

Bon courage et bon travail ! ☺