

DS 05

CONCOURS BLANC Physique-Chimie

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Le sujet est constitué de 6 pages (2 → 4, copie A, 5 → 6, copie B).

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera le sujet.

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 a été amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

Si nécessaire, des données sont regroupées à la fin de chaque exercice.

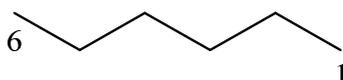
COPIE A

Cette partie est constituée de deux exercices indépendants.

Exercice 1 : ne pas négliger les glucides au petit déjeuner pour bien attaquer ce ccrs blanc

Le fructose, comme le glucose, est un hexose de formule brute $C_6H_{12}O_6$. Il est présent dans les fruits, le miel, le sirop d'agave. Il fait partie des « sucres ajoutés » utilisés par l'industrie agroalimentaire. Le nom officiel du fructose naturel (D-fructose) est la (3S,4R,5R)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one.

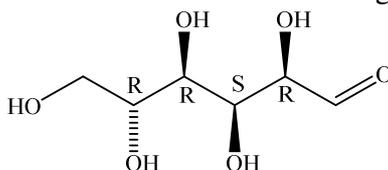
1. Donner la représentation de Cram topologique du D-fructose en conservant l'orientation suivante de la chaîne carbonée :



2. Combien de stéréomères de configuration naturels, i.e. dont la configuration de C_5 est conservée, le D-fructose possède-t-il ?

3. L'épimérie est la relation de diastéréométrie pour laquelle la différence entre les épimères d'un couple ne porte sur la configuration absolue que d'un seul atome de carbone asymétrique. Représenter l'énantiomère du D-fructose puis un épimère puis un diastéréomère non épimère. On conservera de nouveau l'orientation de la chaîne carbonée choisie à la question 1.

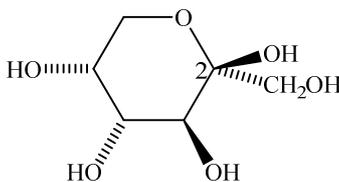
4. Quelle est la relation d'isomérisation entre le D-fructose et le D-glucose (représenté ci-dessous) ?



5. Le réactif de Fehling permet de mettre en évidence le caractère réducteur de certains glucides. Le test du réactif de Fehling est-il positif avec une solution aqueuse de glucose ? Avec une solution aqueuse de fructose ?

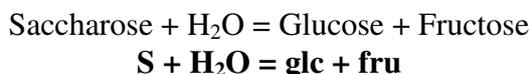
Écrire, en milieu basique, la demi-équation électronique du couple du glucide donnant un test de Fehling positif.

6. En solution aqueuse, le D-fructose se trouve principalement sous forme de β -D-fructopyranose :



Nommer le groupe fonctionnel (ou la fonction chimique) obtenu(e) par cyclisation du D-fructose. Indiquer les stéréodescripteurs du β -D-fructopyranose par rapport au groupe hydroxyle lié à C_2 .

Lors de la maturation du miel dans la ruche, le saccharose est hydrolysé en glucose et fructose, transformation catalysée par une enzyme. Selon la législation, un miel naturel contient moins de 10 % (en masse) de saccharose. La transformation du saccharose est modélisée par la réaction d'équation :



Une solution aqueuse d'un miel est préparée par pesée (0,500 g de miel, contenant initialement $m_0 = 0,400$ g de saccharose, dans $V = 25,0$ mL d'eau). La solution est analysée par deux techniques.

Une chromatographie sur couche mince est d'abord réalisée et le chromatogramme ci-contre est obtenu. De gauche à droite, les dépôts sont les suivants : solution de glucose, solution de fructose, solution du miel étudié, solution de saccharose. L'éluant est un mélange propanone, butanone, eau dans les proportions (40 : 40 : 20, v : v : v).



Par ailleurs, la solution aqueuse de miel est analysée par polarimétrie. Dans une cuve de longueur $l = 2,00$ dm, on mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = -0,442^\circ$. On note y la quantité de matière de saccharose hydrolysé. On part de saccharose pur.

7. Expliquer pourquoi les solvants constituant l'éluant sont miscibles.
8. Interpréter le chromatogramme.
9. Le saccharose est-il dextrogyre ou lévogyre ?
10. Déduire de la mesure polarimétrique et des données du problème si le miel étudié est dans la limite légale des 10 % maximum de saccharose ?

Données

Z	C	O	
	6	8	
M ($g \cdot mol^{-1}$)	Fructose	Glucose	Saccharose
	180	180	342
$[\alpha]_{298}^{589}$ ($^{\circ} \cdot dm^{-1} \cdot mL \cdot g^{-1}$)	Fructose	Glucose	Saccharose
	-92,0	52,5	66,5

Exercice 2 : – comment cueillir les cerises ? – Avec la queue voyons ! – Moi j'aurais dit avec les mains... (Coluche)

Le problème consiste d'une façon générale à prédire l'évolution de la température d'une cerise (attachée à un arbre) soumise à des conditions d'ensoleillement variables.

La cerise est considérée comme une sphère homogène de rayon $r = 0,75$ cm. Elle sera modélisée comme une phase homogène incompressible de capacité thermique constante et de température T_c , variable mais uniforme dans toute la cerise, placée dans l'air de température $T_a = 293$ K. Les propriétés de l'air (indice a) et de la cerise sont supposées constantes sont indiquées ci-après.

Masse volumique	$\rho_a = 1,205 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho = 1\,050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique	$c_a = 1\,006 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c = 3\,850 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Au niveau thermique, on suppose que tout le flux solaire radiatif est absorbé au niveau de la surface de la cerise.

En l'absence de nuages, on considère que le flux net radiatif est $I_r = 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (la cerise n'est pas dans l'ombre d'une feuille) et on suppose que le flux solaire est négligeable quand un nuage passe.

Du fait de son métabolisme, la cerise reçoit de l'énergie avec une puissance thermique volumique $P_{M,v} = 2\,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ supposée indépendante de la température.

Enfin, la cerise échange thermiquement avec l'air extérieur par transfert conducto-convectif. Le flux conducto-convectif est proportionnel à l'aire de la surface d'échange entre la cerise (à la température T) et l'air (à la température T_a) : $\Phi_{th} = -h \cdot S \cdot (T - T_a)$.

1. Justifier que la puissance nette radiative réellement reçue par la cerise du fait du rayonnement solaire est $P_r = \pi \cdot r^2 \cdot I_r$.

2. Justifier le signe négatif dans l'expression du flux conducto-convectif.

3. À l'aide d'un bilan d'énergie appliqué à la cerise, montrer que la température à sa surface un jour de plein soleil, satisfait l'équation différentielle suivante en régime transitoire :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_\ell}{\tau}$$

avec

$$\tau = \frac{r \cdot \rho \cdot c}{3h} \text{ et } T_\ell = T_a + \frac{I_r + \frac{4}{3} r \cdot P_{m,v}}{4h}$$

4. Quelle est la température atteinte par la cerise en régime stationnaire ?

5. En déduire la température T_N de la cerise en absence de soleil sur une longue période nuageuse.

6. À un instant pris comme origine des temps, on passe d'une longue période nuageuse à un temps ensoleillé. Donner l'expression de l'évolution de la température de la cerise en fonction du temps.

7. Tracer l'allure de la représentation graphique de T en fonction du temps. Au bout de quelle durée peut-on considérer que la cerise a atteint sa température limite ?

Données

- Surface d'une sphère de rayon r : $S = 4\pi \cdot r^2$
- Volume d'une sphère de rayon r : $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$

COPIE B

Cette partie est constituée d'un exercice comportant des parties indépendantes.

Exercice 3 : c'est pile l'exo qu'il me fallait :)

L'hydrogène est l'élément le plus abondant et représente 75 % du contenu détectable de l'Univers. Le mot « hydrogène » provient des termes grecs « hudôr » et « gennen » signifiant « qui génère de l'eau ». Le dihydrogène a été isolé pour la première fois au XVII^{ème} siècle par le scientifique anglais Henry CAVENDISH. Ce corps simple, moins dense que l'air, a été utilisé pour faire voler des dirigeables au début du XX^{ème} siècle, mais le violent incendie du LZ 129 Hidenbourg en 1937 a mis fin à l'emploi de ces moyens de transport. Actuellement, cette molécule est étudiée comme vecteur d'énergie verte en remplacement des combustibles fossiles.

On peut facilement réaliser au laboratoire une pile à combustible décrite par l'écriture conventionnelle : $\text{Pt} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{H}^+_{(\text{aq})} // \text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O} / \text{Pt}$. Cette pile possède deux électrodes de platine. Un pont salin contenant de l'acide sulfurique (2H^+ ; SO_4^{2-}) relie les compartiments anodique et cathodique. Le dihydrogène et le dioxygène barbotant dans l'eau sont les réactifs.

L'acide sulfurique du pont salin

1. Donner la configuration électronique fondamentale d'un atome d'oxygène et celle d'un atome de soufre.
2. L'atome de platine, dans son état fondamental, a la configuration électronique de valence théorique $6s^2 4f^{14} 5d^8$. Où se situe l'élément platine dans la classification périodique ?
3. Donner la représentation de Lewis de l'ion sulfate (S atome central). En déduire sa géométrie.
4. Le trioxyde de soufre SO_3 (S atome central) est-t-il polaire ? Que prévoir alors quant à sa solubilité dans l'eau ?

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort. On souhaite contrôler la concentration de l'acide utilisé dans le pont salin de la pile à combustible. On réalise le titrage de 10,0 mL d'échantillon avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (potasse) de concentration en quantité de matière $C \approx 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est $V_e \approx 10,80 \text{ mL}$.

5. Quelle masse d'hydroxyde de potassium a été pesée pour préparer 50,0 mL de solution titrante ?
6. Schématiser le montage ayant permis de réaliser ce titrage sachant qu'il est suivi par pH-métrie.
7. Déterminer la concentration en quantité de matière des ions oxonium dans cet acide sulfurique.
8. En déduire le nombre de moles de trioxyde de soufre dissous dans l'eau pour préparer 100 mL de cet acide sulfurique selon la transformation modélisée par la réaction totale $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$.
9. Calculer le pH de cet acide sulfurique.

La pile à combustible de laboratoire

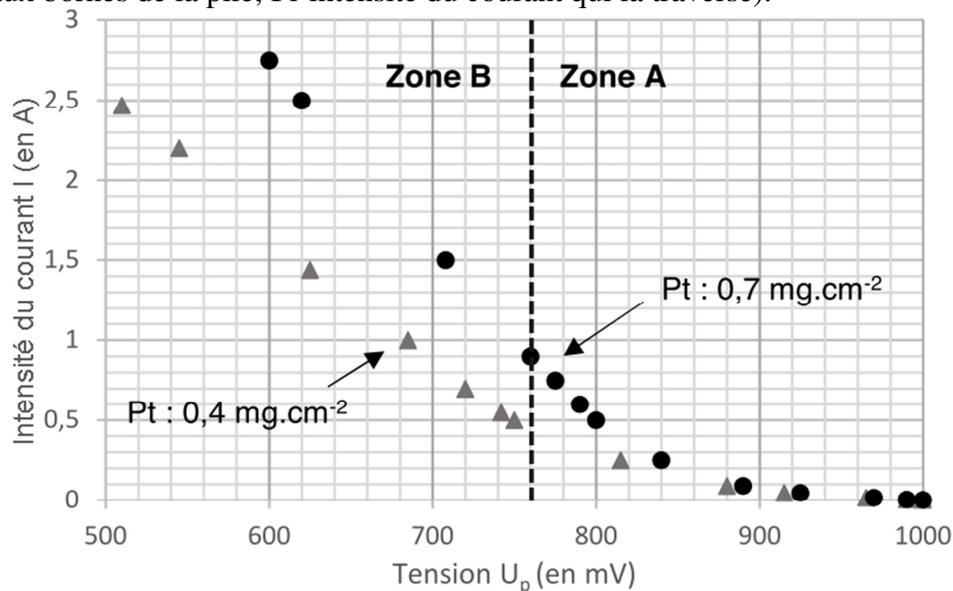
10. Décrire le plus complètement possible le fonctionnement de la pile à combustible Pt / H_{2(g)} / H⁺_(aq) // O_{2(g)} / H₂O / Pt.

11. Justifier l'appellation de pile « à combustible » donnée à cette cellule électrochimique.

12. Sachant que l'on dispose de n₀ = 100 mmol de dihydrogène (réactif limitant), quelle est la capacité de cette pile ?

Une pile à combustible d'automobile

On étudie à présent une pile à combustible Pt / H_{2(g)} / H⁺_(aq) // O_{2(g)} / H₂O / Pt en traçant sa caractéristique intensité-tension. Deux types d'électrodes de platine de 25 cm² sont testés. Les résultats sont regroupés dans la représentation graphique suivante (convention générateur, U_p est la tension aux bornes de la pile, I l'intensité du courant qui la traverse).



13. Dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ?

14. Schématiser le montage électrique permettant d'obtenir ces courbes.

15. Déterminer la résistance interne de la pile dans le cas des électrodes les plus riches en platine. Indépendamment du problème du coût, est-il plus intéressant d'utiliser des électrodes à forte ou à faible teneur en platine ?

16. Dans le cadre d'utilisation en batterie de véhicule, le dihydrogène arrive en continu sous une pression de 1 bar. Le dioxygène provient de l'air à pression ambiante de 1 bar. La batterie est un ensemble de cellules élémentaires de force électromotrice voisine de 1 V et montées en série qui doit pouvoir délivrer une tension de 150 V.

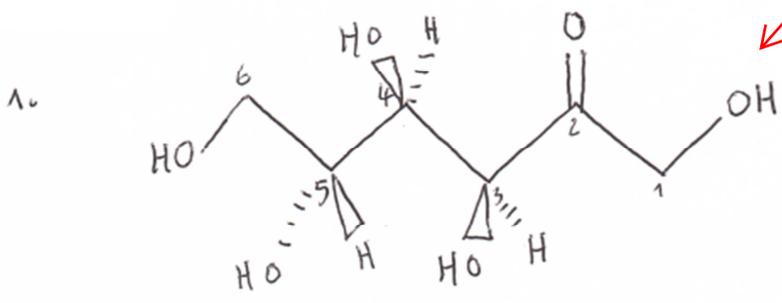
Combien de piles doivent être montées en série dans ce type de batterie ? On négligera la résistance interne des piles.

Données

- Z(O) = 8 ; Z(S) = 16
- M(O) = 16,0 g·mol⁻¹ ; M(S) = 32,1 g·mol⁻¹ ; M(K) = 39,1 g·mol⁻¹
- à 25 °C, E⁰(H⁺_(aq) / H_{2(g)}) = 0 V ; E⁰(O_{2(g)} / H₂O) = 1,23 V
- constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Très peu de points délicats. Justifier systématiquement les réponses sans entrer dans des excès rédactionnels et utiliser les connaissances de cours indispensables.

Exercice

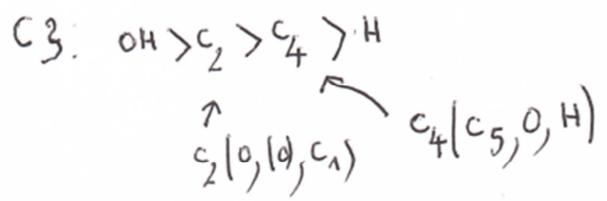


Les résultats (ordre de priorité) sont à justifier donner une représentation de Cram sans explication n'a aucun sens

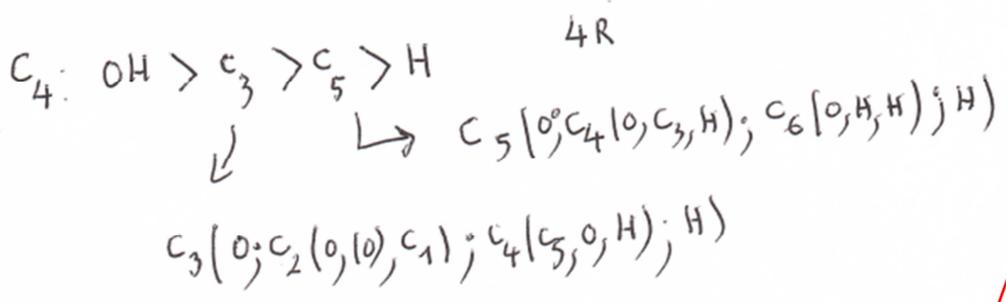
pentahydroxyhexan-2-one
 1,3,4,5,6
 3S 4R 5R.

cétone !!!

CON, APP, REA

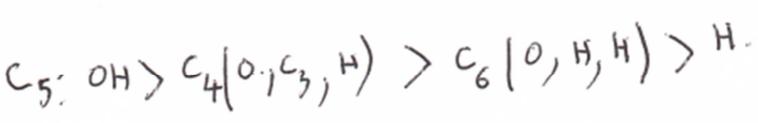


3S



4R

bien lire l'énoncé, en particulier la configuration absolue d'un carbone qui est bloquée



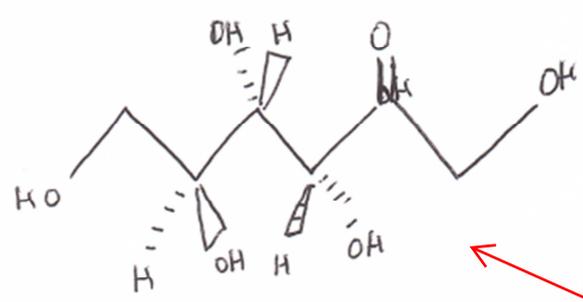
5R.

CON, APP, REA

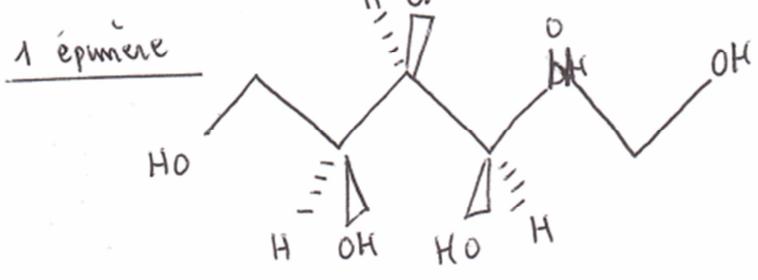
2. En plus de C5, il existe 2 autres carbones asymétriques sans blocage configurationnel, soit $2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères de configuration naturels

attention, l'énoncé cible déjà un stéréoisomère

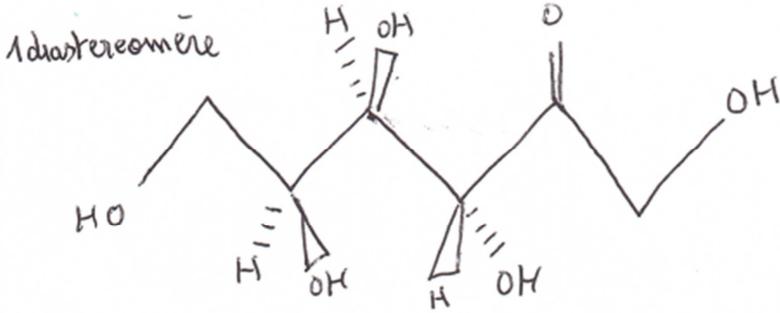
3. l'énantiomère de D-fructose



CON, APP, REA



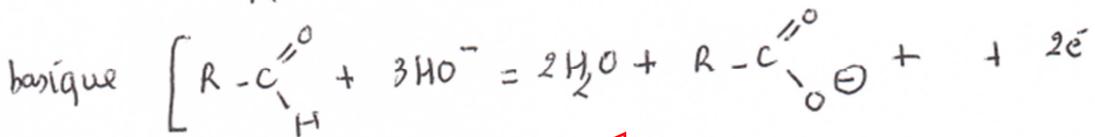
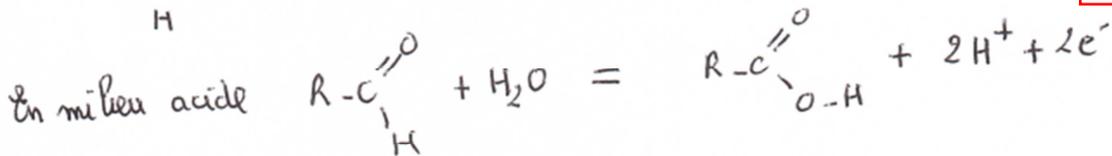
aucune difficulté, dès lors que les connaissances sont là.



4. c'est une nomenclature de fonction (aldehyde contre cétone).

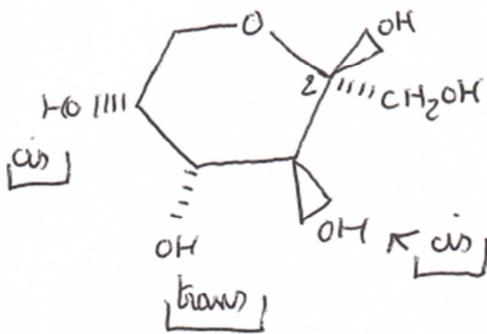
5. seul le D-glucose peut réagir par sa fonction aldehyde.

Soit $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ le D-glucose



trop de lecture imprécise de l'énoncé : penser au milieu basique, l'aldehyde réducteur est oxydé en carboxylate (milieu basique) et non réduit en alcool !!!

6. Il s'agit d'un hémiacétal.



cis, trans vis à vis de OH de C₂.

question de base pour un biologiste

des incompréhensions d'énoncé, on ne demande pas de configuration absolue !!!

7. Les solvants sont miscibles car tous polaires.

des confusions propanone, propanal...protiques, aprotiques...: inadmissible !

8. Par la tâche basse du dépôt 3 on peut conclure à la présence de fructose dans le miel. La tâche haute du dépôt 3 laisse un doute sur la présence de glucose ou saccharose

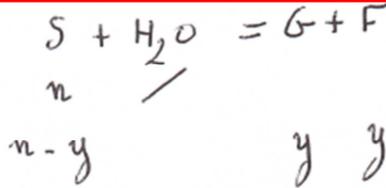
exploiter une chromatographie consiste à repérer la nature des dépôts et non justifier les choix d'éluant, de polarité...

CON, APP, REA

CON, APP, REA

la question ouverte : toute piste de réflexion est valorisée
 par contre, il est inconcevable de ne pas connaître la loi de Biot, de se tromper sur le tableau d'avancement.....

10. Ecrivons un tableau d'avancement



où $n = \frac{m_0}{M_S}$

CON,
APP,
REA,
COM

La loi de Biot s'écrit $\alpha = [\alpha]_S \rho_C S + [\alpha]_G \rho_C G + [\alpha]_F \rho_C F$ (Δc : concentration massique)

donc $\frac{\alpha}{\rho} = [\alpha]_F \frac{y M_F}{V} + [\alpha]_G \frac{y M_G}{V} + [\alpha]_S \frac{(n-y) M_S}{V}$

soit $\frac{\alpha V}{\rho} = m_0 [\alpha]_S + y \{ [\alpha]_F M_F + [\alpha]_G M_G - [\alpha]_S M_S \}$

$\Rightarrow y = \frac{\frac{\alpha V}{\rho} - m_0 [\alpha]_S}{M_F [\alpha]_F + M_G [\alpha]_G - M_S [\alpha]_S}$

Ainsi $\frac{y}{n} = \frac{M_S}{m_0} \frac{\frac{\alpha V}{\rho} - m_0 [\alpha]_S}{M_F [\alpha]_F + M_G [\alpha]_G - M_S [\alpha]_S}$

A.N $\frac{y}{n} = \frac{342}{0,4} \times \frac{-0,422 \times 25,0}{2,00} - 0,4 \times 66,5}{-92,0 \times 180 + 52,5 \times 180 - 66,5 \times 342} = 0,91$

Ainsi il reste 0,9 n de saccharose, soit une masse de 0,9 n x M_S sur les 0,5 g de miel soit 0,36 g sur les 0,5 g de miel d'où 7,2% en masse.

Le miel contient donc 7,2% en masse de saccharose. Le miel est donc dans la légalité.

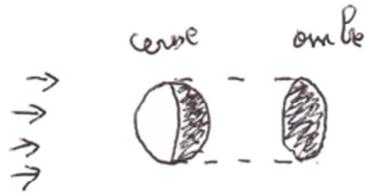
attention à penser à cette unité pour la concentration
 attention : plusieurs espèces sont chirales...

penser à conclure

La principale difficulté de cet exercice est dans la gestion du flux global
 Beaucoup de points méthodiques de cours : résolution d'ED, état stationnaire...

Exercice

1. La surface éclairée par le Soleil donne sur un écran une ombre de forme un disque de rayon r (rayon de la cerise) et donc de surface πr^2 .
 cette surface est aussi la surface de cerise éclairée ; la puissance nette radiative reçue par la cerise est $P_r = \pi r^2 I_r$.



2. Le flux conducto convectif $\phi_{HR} = -hS(T - T_a)$

cette expression justifie que si $T > T_a$; $\phi_{HR} < 0$; la cerise perd réellement le flux
 * si $T < T_a$; $\phi_{HR} > 0$; la cerise reçoit réellement le flux.

CON,
COM

3. choix du système : { la cerise } : système fermé au repos

bien préciser le système

écriture du 1^o principe : $dE_m + dU = \delta W_{nc} + \delta Q$

la cerise étant au repos $dE_m = 0 J$

La cerise est une phase condensée $dU = mc dT$ avec m : masse de la cerise
 incompressible et inaltérable $\delta W_p = 0$

il n'y a pas de travaux de forces n.c autres que celui nul des forces pressantes.

$\Rightarrow \delta W_{nc} = 0 J$

la première difficulté apparaît ici, le flux n'est pas que le flux conducto convectif, ne pas oublier les autres contributions, regarder l'unité des grandeurs utilisées

$\delta Q = P dt$ où $P = \Phi$ est le flux thermique global reçu par la cerise.

$$\Phi = \phi_{HR} + \pi r^2 I_r + \frac{4}{3} \pi r^3 P_{M,V} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{M,V} \text{ est la puissance} \\ \text{thermique volumique} \end{array} \right.$$

CON,
APP,
REA,
COM

$$\text{Ainsi } \delta Q = \left(-hS(T-T_a) + \pi r^2 I_r + \frac{4}{3} \pi r^3 P_{M,V} \right) dt$$

$$\text{et donc } mC dT = \left(-hS(T-T_a) + \pi r^2 I_r + \frac{4}{3} \pi r^3 P_{M,V} \right) dt$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{hS}{mC} (T-T_a) + \frac{\pi r^2}{C} I_r + \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{C} P_{M,V}$$

cette phase calculatoire vous a posé problème, il faut absolument s'entraîner pour démystifier le calcul littéral.

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{hS}{mC} T = \frac{hS T_a}{mC} + \frac{\pi r^2}{mC} I_r + \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{mC} P_{M,V} \quad \textcircled{I}$$

La cerise, sphère de rayon r , a pour masse $m = \rho \times V = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$.

$$\text{donc } \textcircled{I} \text{ se réécrit } \frac{dT}{dt} + \frac{h \times 4\pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} T = \frac{h \times 4\pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} T_a + \frac{\pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} I_r + \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} P_{M,V}$$

$$\text{soit } \frac{dT}{dt} + \frac{3h}{r\rho} T = \frac{3h}{r\rho} T_a + \frac{3I_r}{4r\rho} + \frac{P_{M,V}}{\rho}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{3h}{r\rho} T = \frac{3h}{r\rho} \left(T_a + \frac{I_r}{4h} + \frac{P_{M,V} r}{3h} \right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{3h}{r\rho} T = \frac{3h}{r\rho} \left(T_a + \frac{I_r}{4h} + \frac{4}{3} \frac{P_{M,V} r}{4h} \right)$$

la forme finale est proposée dans l'énoncé, il faut orienter ses calculs vers cette forme elle doit servir d'appui

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_E}{\tau}} \quad \text{avec } \tau = \frac{r\rho}{3h} \text{ et } T_E = T_a + \frac{I_r + \frac{4}{3} r P_{M,V}}{4h} \quad \text{E.A.}$$

4. En régime stationnaire T est constante, $\frac{dT}{dt} = 0$

on revient sur des choses moins calculatoires, et faisables sans avoir traité les questions précédentes.

CON,
REA,
COM

donc $\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_p}{\tau}$ s'écrit $0 + \frac{T}{\tau} = \frac{T_p}{\tau}$

soit $T = T_p = T_a + \frac{I_r + \frac{4}{3} r P_{M,V}}{4k}$

$T_p = 293(K) + \frac{200 (W \cdot m^{-2}) + \frac{4}{3} \times 7,5 \cdot 10^{-3} (m) \times 2000 (W \cdot m^{-3})}{4 \times 10,0 (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})} = 299 K$

5. En absence de soleil ; la température limite $T_N = T_a + \frac{\frac{4}{3} r P_{M,V}}{4k}$

$T_N = 293(K) + \frac{\frac{4}{3} \times 7,5 \cdot 10^{-3} (m) \times 2000 (W \cdot m^{-3})}{4 \times 10,0 (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})} = 294 K$

faire apparaître les unités dans les calculs montrent la recherche d'homogénéité

CON,
APP,
COM

cette température est quasiment celle de l'air ambiant.

6. Les solutions de ED s'écrivent $T = T_p + T_g$

* où T_p est une solution particulière de l'ED de même forme que le

second membre à savoir ici une constante

$\frac{dT_p}{dt} + \frac{T_p}{\tau} = \frac{T_p}{\tau}$ avec $\frac{dT_p}{dt} = 0$

il vient $T_p = T_p$

une résolution classique qui doit être absolument faite

* T_g est la solution de l'équation homogène associée $\frac{dT_g}{dt} + \frac{T_g}{\tau} = 0$

l'ensemble des solutions s'écrit $T_g(t) = \lambda e^{-t/\tau}$ où $\lambda \in \mathbb{R}$.

* L'ensemble des solutions de l'ED est donc $T(t) = \lambda e^{-t/\tau} + T_p$.

* solution du problème : le texte précise qu'à $t=0$; $T(0) = T_N$ car la cerise

est d'une longue période inertielle.

CON,
APP,
REA,
COM

on a donc $T_N = \lambda e^0 + T_p$

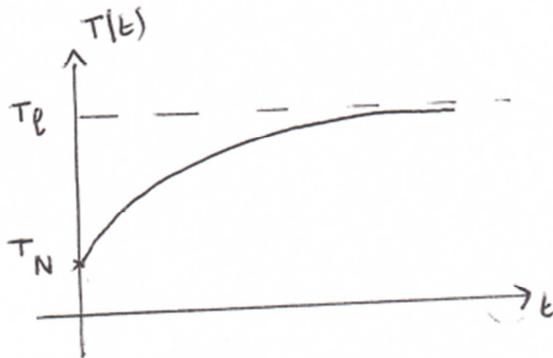
soit $T_N = \lambda + T_p$ et $\lambda = T_N - T_p$

bien repéré la condition initiale imposée par une longue période nuageuse...

conclusion $T(t) = (T_N - T_p)e^{-t/\tau} + T_p$.

Avec $T_N - T_p = -\frac{I_0}{4h}$

7. La température a une variation de type exponentielle



CON,
APP,
REA,
COM

après e cours de transitoire, on peut penser à 4 ou 5 tau

à nouveau les unités

La course a atteint sa température limite au bout de quelques τ

$$\tau = \frac{\rho pc}{3h} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} (m) \times 1050 (kg \cdot m^{-3}) \times 3850 (J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})}{3 \times 10,0 (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})}$$

$\Rightarrow \tau = 1007 s \Rightarrow \underline{\tau = 17 \text{ min.}}$

$J = W \cdot \Delta$

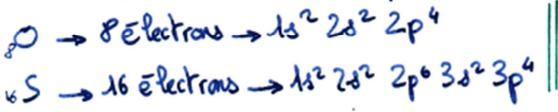
Peu de points délicats mais il faut bien lire l'énoncé pour cibler les bonnes connaissances, les bons savoir-faire au bon moment. Justifier systématiquement les réponses sans entrer dans des excès rédactionnels.

Exercice

pour Z de 1 à 18, l'ordre est à connaître

CON, APP, COM

1. D'après l'ordre de remplissage des sous-couches quantiques et puisqu'un atome, électriquement neutre, contient autant d'électrons que de protons, il vient:



pour Pt, il existe en réalité une anomalie de remplissage, la configuration réelle est $6s^1 4f^{14} 5d^9$

CON, APP, COM

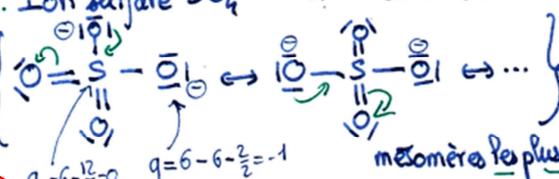
2. Pt [GN] $6s^2 4f^{14} 5d^8$ $n_{\max}=6 \rightarrow 6^{\text{ème}} \text{ période}$. 5d dernière sous couche \rightarrow bloc d.
 $2+8=10$ électrons de valence (sous couche 4f saturée) donc 10ème colonne.

1ère étape indispensable

cf. Q1

CON, REA, VAL

3. Ion sulfate SO_4^{2-} : $6 \times 1 + 6 \times 4 + 2 = 32$ électrons de valence soit 16 doublets à répartir. S peut être hypervalent.
 Ion de type SX_4E_0 donc tétraédrique et non déformé car la délocalisation électronique rend les 4 liaisons SO équivalentes.



ne pas oublier

tjrs y penser, en particulier si tous les atomes sont chargés dans ce que vous proposez

pour les molécules à 3 (ou plus) atomes, la polarité ne peut pas être étudiée sans connaître la géométrie

CON, ANA, REA, VAL

4. Trioxyde de soufre SO_3 : $6 \times 1 + 6 \times 3 = 24$ électrons de valence donc 12 paires à répartir.



$\chi_O > \chi_S$ les liaisons sont polaires mais la géométrie annule le moment dipolaire global: $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 = \vec{0}$.

* L'eau est un solvant polaire et protique ("protogène"). Le trioxyde de soufre est un soluté polaire aprotique. Sa solubilité dans l'eau devrait être limitée ("qui se ressemble s'assemble").

un classique à connaître

CON, REA, VAL

5. Préparation d'une solution à partir d'un solide pesé: $C_{\text{mas}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{V_{\text{solu}}} = \frac{n_{\text{KOH}} M_{\text{KOH}}}{V_{\text{solu}}}$. Or, une mole

d'hydroxyde de potassium contient une mole d'ions hydroxyde: $n_{\text{KOH}} = n_{\text{HO}^-}$.

on ne peut poser un anion seul ou un cation seul

D'où $C_{\text{mas}} = \frac{n_{\text{HO}^-} M_{\text{KOH}}}{V_{\text{solu}}} = [40^-] M_{\text{KOH}} = C M_{\text{KOH}}$.

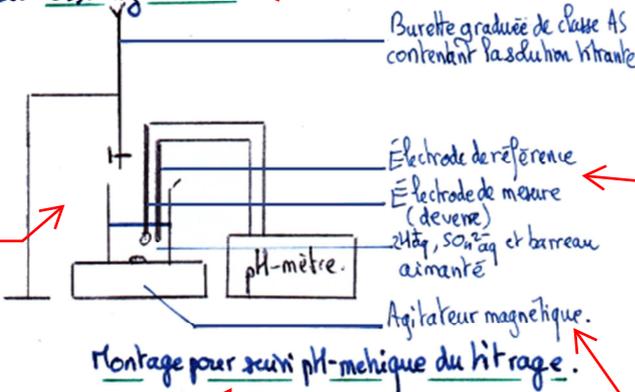
Ainsi, $m_{\text{KOH}} = C M_{\text{KOH}} V_{\text{solu}}$. AN: $m_{\text{KOH}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (39,1 + 16,0 + 1,0) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \approx 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

soit 39,5 mg environ.

ne pas trop arrondir: il faut être précis dans la préparation d'une solution titrante

CON, REA

montage fait en TP



Il aura fallu étalonner au préalable le pH-mètre.

un petit plus qui ne mange pas de pain mais qui fait bonne impression

un pH-mètre, c'est au départ un voltmètre, il faut toujours deux électrodes (parfois combinées en ce qu'on appelle une électrode double)

le mot sonde est un fourre-tout (demander donc à Eric Cartman, épisode 1 saison 1) qui ne veut pas dire grand-chose au final

indispensable car on ajoute une solution à une autre

ça tombe bien au vu de la question posée...

toujours la même **méthode** (voir TD, TP (!), Manuel de survie, colles, DS précédents et suivants)

CON, APP, ANA, REA

7. Titre: H_3O^+ (H^+)
Titrant: HO^-

Réaction support du titrage: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$ (I) $K_I^0 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ à 25°C ($K_e > 10^4$). (p)

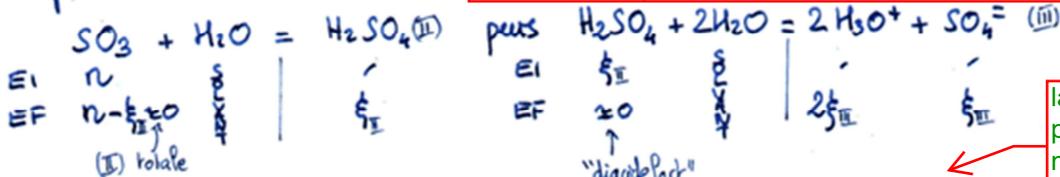
À l'équivalence, les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de (I) et ont été totalement consommés (I) étant suffisamment quantitative).

Alors; $\frac{n_{H_3O^+}}{1} = \frac{n_{HO^-}}{1} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{C V_e}{V_{iso}}$ AN: $[H_3O^+] \approx \frac{1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 10,80 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} \approx 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

écrire l'équation de réaction pour gérer les proportions stoechiométriques

APP, ANA, REA

8. Préparation de la solution:



là il faut bien lire l'énoncé pour repérer les réactions mis en jeu et trouver les bons coeffs

(III) étant totale: $f_{III} - f_{II} = 0 \Leftrightarrow f_{III} = f_{II} = n$.

Ainsi, $n_{H_3O^+} = 2f_{III} = 2n_0 \Leftrightarrow n_0 = \frac{[H_3O^+] V_{iso}}{2}$ AN: $n_0 \approx \frac{1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0,100 \text{ L}}{2} \approx 5,65 \text{ mmol}$

méthode classique d'étude de la compo finale d'un système

APP, ANA, REA

9. Dans l'acide sulfurique, H_3O^+ est l'acide le plus fort présent et l'eau est la seule base non indifférente présente initialement.

issu du nivellement de H_2SO_4 par le solvant

D'où la réaction $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$ $K_{R}^0 = 1$. Elle ne modifie pas la composition de la solution.

Ainsi, $[H_3O^+]_{eq} = [H_3O^+] \approx 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$pH = -\log [H_3O^+]_{eq}$ (en omettant volontairement l'écriture de la concentration standard C°)

$pH \approx 1,9$

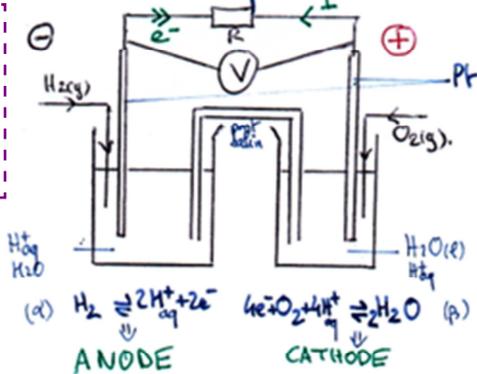
max un chiffre après à la virgule pour un pH

question classique que celle du fonctionnement d'une cellule électrochimique

montage fait en TP

10. Schéma hors de la pile

APP, CON, ANA, REA, COM



* l'écart entre les potentiels standard est tel que même si les conditions ne sont pas standard, l'électrode de droite est le pôle positif.

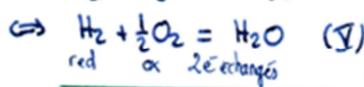
* On en déduit le sens du courant puis celui du mouvement des électrons à l'extérieur de la pile.

* On écrit alors les demi-équations électroniques de réduction de O_2 (qui reçoit des e^-) et d'oxydation de H_2 (qui libère des e^-) (O_2 et H_2 sont bien les réactifs)

l'énoncé indique bien que ce sont ces deux-là les réactifs

* Réaction globale de fonctionnement: $2(\alpha) + (\beta) \quad 2H_2 + O_2 = 2H_2O$

$K_I^0 = 10^{\frac{2}{9,06} (E^\circ_{O_2/H_2O} - E^\circ_{H^+/H_2})}$



il faut vérifier que la pile tient la route du point de vue thermodynamique

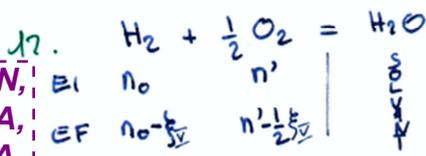
pas le droit de se tromper sur ces demi-équations (les couples ne sont pas trop compliqués en plus)

$$K_{\text{V}}^{\circ} = 10^{\frac{1,23 - 0}{0,03}} = 10^{123/3} = 10^{41} \quad K_{\text{V}}^{\circ} > 1 \text{ cohérent avec } \gamma \text{ et "pile" [VAL]}$$

11. La réaction de Ponchonnement correspond à la réaction modélisant la combustion (réaction O_2) du combustible dihydrogène d'où le nom de la pile.

APP,
CON

définition du collège



CON,
ANA,
REA

On peut raisonnablement considérer la réaction totale ($K_{\text{V}}^{\circ} = 10^{41}$) donc $n_0 - \xi_{\text{V}} = 0$ et $\xi_{\text{V}} = n_0$.

ce genre de raisonnement est préférable à l'utilisation d'une formule toute faite dont on ne sait pas trop bien de quoi elle parle

D'après la demi-équation (a) d'oxydation anodique, pour chaque mole de dihydrogène consommée, 2 moles d'électrons sont mises en circulation.

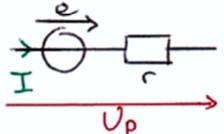
définition à connaître

La capacité étant la charge positive globale mise en circulation, il vient:

$$|Q| = 2 n_0 \times F \quad \text{AN: } Q = 2 \times 0,100 \text{ mol} \times 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1,93 \cdot 10^4 \text{ C}$$

les signes dépendant des conventions d'étude

CON,
ANA,
VAL

13. Modèle de Thévenin:  En convention générateur, $U_p = e + u_r = e - rI$.

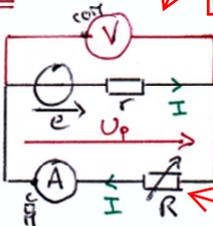
$$\Leftrightarrow I = \frac{e - U_p}{r} = -\frac{1}{r} U_p + \frac{e}{r}$$

Le modèle prévoit donc une variation affine de I en fonction de U_p . C'est ce que l'on observe uniquement dans la zone B.

montage fait en TP

dans le graphique fourni, I est l'ordonnée et non l'abscisse

CON,
REA



On utilise deux multimètres branchés comme indiqué sur le schéma et réglés en mode DC (cc en français).

On utilise aussi un résistor de résistance R réglable.

faire un schéma sans appareils de mesure c'est se moquer du monde

attention aux courts-circuits (risque électrique)

si rien ne peut être réglé par l'expérimentateur, pourquoi I et U changeraient comme indiqué dans le graphique?

15. Le cas des électrodes riches en platine correspond au nuage de points ●. D'après 13, $r = -\frac{1}{a}$ où a est le coefficient directeur de la meilleure droite (zone B).

CON,
ANA,
REA,
VAL

signe OK pour une résistance [VAL]

$$r = -\frac{1}{\frac{0,30\text{A} - 2,5\text{A}}{0,760\text{V} - 0,610\text{V}}} = -\frac{1}{\frac{0,760 - 0,610}{0,90\text{A} - 2,5\text{A}}} \approx 8,75 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ soit } \underline{87,5 \text{ m}\Omega \text{ environ.}}$$

a est homogène à une conductance donc

* Le coefficient directeur semble, en valeur absolue, d'autant plus élevé que les électrodes sont riches en platine. C'est intéressant car cela réduit la résistance interne et donc les pertes par effet Joule.

CON,
ANA,
COM

16. En utilisant le modèle de Thévenin (zone B), l'association de x piles en série est équivalente

à une source réelle de tension unique de ξ_{em} égale à x.e où $e \approx 1\text{V}$

Pour obtenir une ξ_{em} de l'ordre de 150V, il faut donc associer environ 150 piles de ce type en série.

VAL

Rmq: $r_{\text{eq}} = x r \approx 13 \Omega$ cf 15. ce qui est très raisonnable ($r \approx 50 \Omega$ pour les sources de tension de TP)
 $r \approx 10 \Omega$ pour piles du commerce).

l'énoncé suggère aussi le pb du coût, il y a aussi celui de la rareté, de l'extraction de la matière première

si r + faible, moins de pertes énergétiques par effet Joule (le but d'une pile n'est pas de chauffer l'air ambiant)