

PREMIERE PARTIE : CHIMIE

Exercice n°1 : cyanure de potassium

1. Réaction de HCN avec l'eau : $\text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CN}^-_{(\text{aq})}$

La constante d'équilibre (il s'agit ici de la constante d'acidité !) s'écrit :

$$K = K_A = 10^{-9,21} < 10^{-3}$$

2. Tableau d'avancement en supposant la réaction limitée :

RP	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
État initial	C_a		0	0
EF = Equilibre	$\approx C_a$		x_{eq}	x_{eq}

A l'équilibre, on a $K_A = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{CN}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCN}]_{\text{eq}} c^\circ} = 10^{-9,21} = \frac{x_{eq}^2}{C_a} \Rightarrow x_{eq} = \sqrt{K_A C_a} = [\text{CN}^-]_{\text{eq}}$

AN : $[\text{CN}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{10^{-9,21} \times 1,75} = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

L'hypothèse selon laquelle la réaction est très peu avancée est validée car $x_{eq} < C_a/10$

Le pH à l'équilibre est : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}\right) = -\log x_{eq} = 4,48$

3. Réaction (1) : $\text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CN}^-_{(\text{aq})}$

(1) $K' = \frac{K_A(\text{acide qui réagit})}{K_A(\text{base qui réagit})} = \frac{K_A(\text{HCN} / \text{CN}^-)}{K_e} = \frac{10^{-9,21}}{10^{-14,0}} = 10^{4,79}$

La réaction est maintenant **quasi-totale**. L'intérêt d'être à pH = 12 est de rendre la réaction quasi-totale et de produire beaucoup d'ions cyanure.

4. La concentration en ion hydroxyde se calcule à l'aide du produit ionique de l'eau avec

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,00 \cdot 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1} : [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{10^{-14,0}}{10^{-12,0}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

5. Tableau d'avancement :

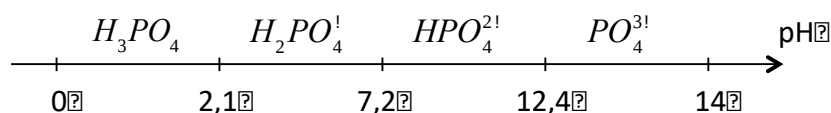
RP	HCN	+	HO^-	$\rightleftharpoons$	CN^-	+	H_2O
État initial	$C_a V_a \text{ mol}$		<i>constante</i>		0		0
EF = EE	ε		<i>constante</i>		$C_a V_a \text{ mol}$		

On veut une masse de 1,00 kg de KCN soit une quantité de matière égale à :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,00 \cdot 10^3}{39,1 + 12,0 + 14,0} = \mathbf{15,4 \text{ mol}} \quad \text{Or } n = C_a V_a \Rightarrow V_a = \frac{n}{C_a} = \frac{15,4}{1,75} = \mathbf{8,8 \text{ L}}$$

6. Une solution tampon est une solution dont le **pH ne varie pas par ajout modéré d'acide ou de base forts ou par dilution.**

7. **Diagramme de prédominance** relatif aux trois couples acido-basiques de l'acide phosphorique :



Il faut choisir le couple **HPO₄²⁻(aq) / PO₄³⁻(aq)** avec un $pK_{A3} = 12,4$ pour préparer une solution tampon de pH = 12,0 (pK_a proche du pH souhaité).

8. L'équilibre en solution aqueuse est : $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$

La relation qui relie les deux concentrations est (relation de Henderson) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A3}} = 10^{12 - 12,4} = 10^{-0,4} = 0,398 \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} = \mathbf{0,398 [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}$$

$$\text{De plus : } [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} + [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{D'où } [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{1,00}{1 + 0,398} = \mathbf{0,715 \text{ mol. L}^{-1}} \quad \text{et} \quad [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} = \mathbf{0,285 \text{ mol. L}^{-1}}$$

9. Pour 1,00 L de solution, il faut 0,285 mol de PO_4^{3-} apporté par $\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}$ (donc 0,285 mol de $\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}$) de masse molaire : $M = 164 \text{ g.mol}^{-1}$ d'où $m = n M = \mathbf{46,7 \text{ g de Na}_3\text{PO}_{4(s)}}$

Il faut 0,715 mol de HPO_4^{2-} apporté par $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}$ (donc 0,715 mol de $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}$) de masse molaire : $M = 142 \text{ g.mol}^{-1}$ d'où $m = n M = \mathbf{102 \text{ g de Na}_2\text{HPO}_{4(s)}}$

10. Protocole de dissolution :

Peser les deux espèces solides dans un sabot de pesée et les introduire dans une **fiolle jaugée de 1 L** à l'aide d'un entonnoir à solide. Rincer l'entonnoir et le sabot avec de l'eau distillée et verser cette eau dans la fiole. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 du volume et homogénéiser la solution. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter.

Exercice n°2 : acido-basicité des espèces dérivées du dichlore

1. Les espèces présentes dans l'eau sont : HClO ($\text{p}K_a = -\log K^\circ_3 = 7,5$) et H_3O^+ ($\text{p}K_a = 0$). H_3O^+ est un acide fort alors que HClO est un acide très faible donc c'est H_3O^+ qui impose son pH. Il s'agit donc du pH d'un acide fort.



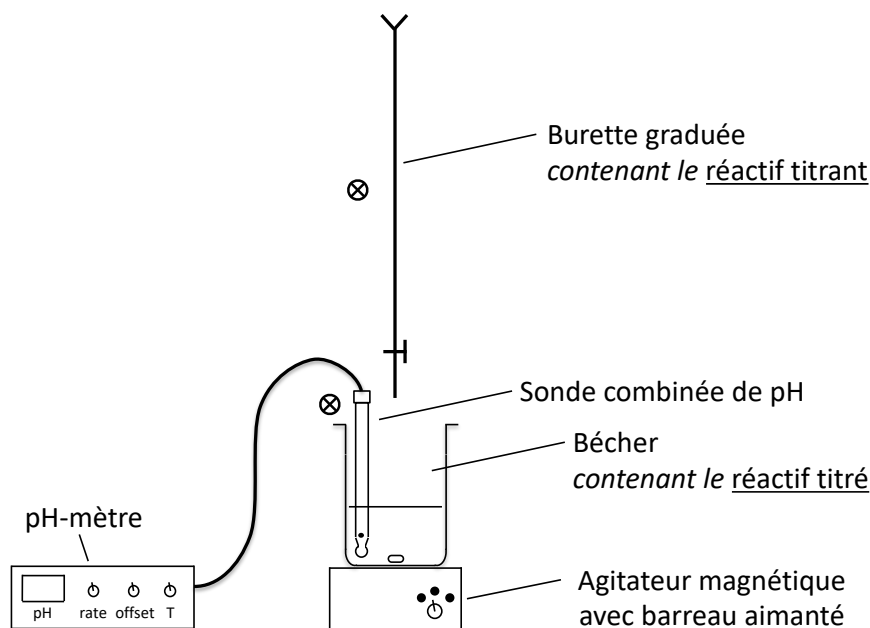
Cette RP ne modifie pas les concentrations initiales donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$\text{d'où } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0.$$

NB : À ce pH, l'espèce majoritaire est bien HClO ($\text{pH} < \text{p}K_a - 1$) donc la réaction de HClO sur l'eau est bien négligeable.

2. Le prélèvement de la solution d'acide hypochloreux est réalisé avec une **pipette jaugée de 10 mL**.

Pour réaliser un titrage pHmétrique, il faut une **burette graduée**, un becher, un **agitateur magnétique**, un **pHmètre** avec une **électrode de verre combinée** et une **électrode de référence**.



3. Réaction de titrage : $\text{HClO} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{K_a(\text{acide qui réagit})}{K_a(\text{base qui réagit})} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{K^\circ_3}{K_e} = 3,2 \cdot 10^6$$

4. Il s'agit d'un titrage d'un **acide faible par une base forte**. Les caractéristiques de la courbe de titrage sont :

- pH initial inférieur à 7,
- début de la courbe arrondi,
- domaine d'Henderson avec $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi-équivalence,
- saut de pH faible car le $\text{p}K_a$ est assez élevé ($\text{p}K_a = -\log(3,2 \cdot 10^{-8}) = 7,5$).

Il s'agit donc de la **courbe n°3**.

Courbe n°1 : titrage d'une **base faible par un acide fort**, car le pH diminue et il y a un arrondi en début de courbe avec domaine d'Henderson à la demi-équivalence.

Courbe n°2 : Pas de domaine d'Henderson, il s'agit du titrage **d'un acide fort H_3O^+ par une base forte**.

Courbe n°4 : arrondi en début de courbe, domaine d'Henderson avec $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$ à la demi-équivalence donc il s'agit du titrage **d'un acide faible par une base forte**.

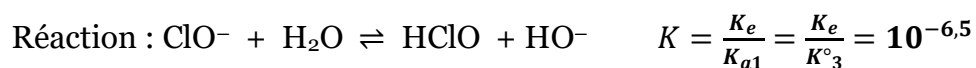
5. L'équivalence d'un titrage est atteinte quand les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques ce qui correspond au changement de réactif limitant.

$$\text{Soit ici : } n_{\text{HClO}} = n_{\text{HO}^-} \Rightarrow C_{\text{HClO}} V_0 = C_B V_{\text{eq}} \Rightarrow C_{\text{HClO}} = C_B V_{\text{eq}} / V_0$$

On lit sur la courbe n°3 (méthode des tangentes ou lecture directe) : $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$

On en déduit : $C_{\text{HClO}} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

6. À l'équivalence du titrage, les espèces présentes dans le bécher sont : ClO^- ($\text{p}K_a = -\log K_3 = 7,5$) et H_2O ($\text{p}K_a = 0$ et 14). Il s'agit du pH d'une base faible.



La réaction est supposée peu avancée avec $[\text{HClO}]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} =$ et la concentration « initiale » de ClO^- est :

$$C_{\text{eq}} = \frac{C_i V_0}{V_0 + V_{\text{eq}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 10}{10 + 12} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{d'où } K = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_{\text{eq}}} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{D'où } \text{pH} = -\log \left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]} \right) = -\log \left(\frac{K_e}{x_{\text{eq}}} \right) = 9,6$$

À ce pH, l'espèce majoritaire est bien ClO^- donc la réaction est bien peu avancée : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

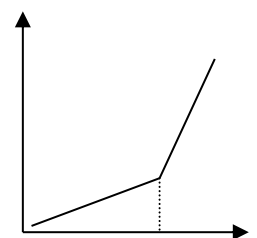
7. **L'équivalence est peu visible** car le saut n'est pas très grand. Le dosage pHmétrique n'est pas très judicieux car peu précis. Ceci est dû au fait que le $\text{p}K_a$ du couple HClO/ClO^- est élevé.

8. Titrage conductimétrique :

Pour $V < V_{\text{eq}}$: la concentration de Na^+ augmente, celle de ClO^- augmente. Les ions HO^- sont négligeables donc la pente de la courbe de conductivité est proportionnelle à $\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{ClO}^-)$ et est **positive**.

Pour $V > V_{\text{eq}}$: la concentration de Na^+ augmente, celle de ClO^- reste constante. Les ions HO^- sont en excès donc la pente de la courbe de conductivité est proportionnelle à $\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-)$ et est **positive**

également mais de **valeur plus forte que la première partie de la courbe** car $\lambda^\circ(\text{HO}^-) \gg \lambda^\circ(\text{ClO}^-)$.



Exercice n°1 : auto-inflammation ?

1 Le système considéré est le gaz dans le piston. Comme la transformation est rapide, elle peut être considérée comme **adiabatique**. Aucune hypothèse n'est envisageable sur la température et la pression.

Le gaz est modélisé par le gaz parfait.

2 Par définition,

$$W_0 = \int_{V_I}^{V_F} -P_{ext} dV = -\frac{F_0}{S} (V_F - V_I) = -F_0(z_F - z_I) \text{ soit } \boxed{W_0 = F_0 h}$$

3 Le 1^{er} principe de la thermodynamique s'écrit

$$\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{F_0 h} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{C_V (T_F - T_I)},$$

d'où on déduit finalement

$$\boxed{T_F = T_I + \frac{F_0}{C_V} h.}$$

La température du gaz augmente, alors qu'il n'a reçu aucun transfert thermique. Numériquement, en prenant $T_I = 20^\circ\text{C}$ on trouve

$$\boxed{T_F = 500^\circ\text{C},}$$

ce qui est supérieur à la température d'auto-inflammation du coton (407°C).

Résultat de l'expérience : vidéo à visionner à partir de 11h00, <https://www.youtube.com/watch?v=4qe1Ueifekg>.

Ce sera aussi l'occasion de parler un peu de science en anglais ;-)

Exercice n°2 : fusion

1 Un calorimètre est un réipient calorifugé (thermiquement isolé sur toutes ses parois).

Les transformations qui s'y déroulent sont adiabatiques et isobares.

2

- ▷ On raisonne sur un système composé de la masse m_0 d'eau chaude et de la masse m_0 d'eau à température ambiante.
- ▷ La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie.
- ▷ On cherche uniquement la température finale, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation.
- ▷ La transformation est adiabatique et sans travail, donc

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{0}.$$

- ▷ Par additivité, l'enthalpie d'un système composé est égale à la somme des enthalpies des sous-systèmes, d'où on déduit que c'est également vrai pour les variations. Ainsi,

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{additivité}}}{\Delta H_{\text{eau chaude}} + \Delta H_{\text{eau froide}}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}})}$$

- ▷ Conclusion : par identification,

$$0 = m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{T_{1,\text{th}} = \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}}}{2} = 35^\circ\text{C}.}$$

3 Le raisonnement est identique à la question précédente, si ce n'est qu'il faut cette fois inclure le calorimètre dans le système, en le supposant initialement à température ambiante. Le bilan enthalpique s'écrit désormais

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} \underbrace{m_0 c(T_1 - T_{\text{ch}})}_{\text{eau chaude}} + \underbrace{m_0 c(T_1 - T_{\text{amb}})}_{\text{eau froide}} + \underbrace{\mu c(T_1 - T_{\text{amb}})}_{\text{calorimètre}}$$

ce qui donne

$$\mu = -\frac{m_0(T_1 - T_{\text{ch}}) + m_0(T_1 - T_{\text{amb}})}{T_1 - T_{\text{amb}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\mu = \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}} - 2T_1}{T_1 - T_{\text{amb}}} m_0 = 25 \text{ g} .}$$

4 Pour que le glaçon soit de façon certaine à 0°C, il faut qu'il soit directement extrait d'un système dans lequel les phases liquide et solide coexistent, d'où l'intérêt de le faire fondre partiellement. Le sécher est une précaution qui permet de garantir que l'on ajoute que de la glace et pas d'eau liquide au calorimètre.

5

- ▷ On raisonne sur un système composé de la masse équivalente d'eau $2m_0 + \mu$ initialement à la température T_1 et du glaçon de masse m
- ▷ La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie.
- ▷ On ne s'intéresse qu'aux états initial et final, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation.
- ▷ La transformation est adiabatique et sans travail, donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 .$$

- ▷ L'eau initialement liquide ne fait que se refroidir, alors que le glaçon fond puis se réchauffe. Par additivité de l'enthalpie,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \underbrace{(2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1)}_{\text{eau+calo}} + \underbrace{m \Delta_{\text{fus}} h + mc(T_2 - T_{\text{fus}})}_{\text{glaçon}}$$

- ▷ Conclusion : par identification,

$$(2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1) + m \Delta_{\text{fus}} h + mc(T_2 - T_{\text{fus}}) = 0$$

ce qui conduit à

$$\boxed{\Delta_{\text{fus}} h = -\frac{mc(T_2 - T_{\text{fus}}) - (2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1)}{m} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} .}$$

Exercice n°3 : cycle de Lenoir

- 1** La description du cycle donne le volume et la pression au point ③ :

$$V_3 = 2V_1 \quad \text{et} \quad P_3 = P_1 .$$

et comme le système est fermé on en déduit

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{n_0 R} = \frac{\cancel{P_3} V_3}{\cancel{P_1} V_1} T_1 = 2T_1 .$$

La description indique $V_2 = V_1$ et $T_2 = T_3 = 2T_1$. La pression P_2 se déduit ensuite de l'équation d'état,

$$P_2 = \frac{n_0 R T_2}{V_2} = \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} P_1 = \frac{T_3}{T_1} P_1 = 2P_1.$$

On en conclut finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 = 2P_1 \\ V_2 = V_1 \\ T_2 = 2T_1 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_1 \\ V_3 = 2V_1 \\ T_3 = 2T_1 \end{array} \right.$$

Il n'est pas toujours possible de déterminer aussi simplement les coordonnées des points du cycle. Il est parfois nécessaire de faire intervenir également le premier principe et/ou les lois de Laplace, en particulier lorsque les transformations sont adiabatiques.

2 D'après l'équation d'état des gaz parfait, pour une transformation du mélange isotherme à la température $T = T_0 = \text{cte}$,

$$PV = n_0 R T_0 \quad \text{d'où} \quad P = \frac{n_0 R T_0}{V} = \frac{\text{cte}}{V}.$$

Une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt est donc une hyperbole. Le cycle est représenté figure 1.

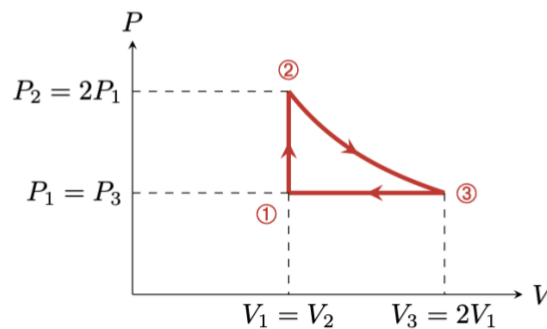


Figure 1 – Représentation du cycle de Lenoir dans le diagramme de Watt.

3 Procédons à un bilan d'énergie interne au cours de l'étape 1-2,

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q_{\text{expl}} + \underbrace{0}_{\substack{\text{iso-V} \\ \uparrow \\ \text{GP}}} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad \text{soit} \quad Q_{\text{expl}} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (2T_1 - T_1) = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} T_1$$

et en réutilisant l'équation d'état d'un gaz parfait

$$Q_{\text{expl}} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1}.$$

4

Le travail **fourni** est l'opposé du travail reçu et vaut donc

$$\begin{aligned} W_m &= + \int_{1 \rightarrow 2} P dV + \int_{2 \rightarrow 3} P dV + \int_{3 \rightarrow 1} P dV \\ &= 0 + \int_{V_2}^{V_3} \frac{n_0 R T_2}{V} dV + \int_{3 \rightarrow 1} P_1 dV \\ &= n_0 R T_2 \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + P_1 \int_{V_3}^{V_1} dV \\ &= n_0 R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} + P_1 (V_1 - V_3) \\ &= 2 n_0 R T_1 \ln 2 - P_1 V_1 \end{aligned}$$

et en utilisant une dernière fois l'équation d'état des gaz parfaits,

$$W_m = (2 \ln 2 - 1) P_1 V_1 .$$

Attention à orienter le cycle correctement, et à prendre les bornes des intégrales dans le bon sens. En particulier, la transformation $3 \rightarrow 1$ demande d'intégrer entre V_3 et V_1 .

5 On obtient directement

$$\eta = (\gamma - 1) (2 \ln 2 - 1) .$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\eta = 0,15 = 15\%}$$