

Proposition de corrigé
CCINP MP Physique-Chimie 2019

Partie I : La température du mouton

I.1 - Propriétés de la toison de laine

Q1. On a : $\vec{j}_Q = -\lambda \vec{grad}(T)$ donc $[Puissance] L^{-2} = [\lambda][Température] L^{-1}$
ainsi $[\lambda] = [Puissance][Température]^{-1} L^{-1}$ (soit $[\lambda] = M.L.T^{-3}[Température]^{-1}$)

Q2. La température ne dépendant que de z et de t , \vec{j}_Q est selon \vec{e}_z et ne dépendant que de z et de t .

Q3. Premier principe de la thermodynamique (PPT) appliqué à une tranche de matériaux, comprise entre z et $z + dz$, en notant $S = LH$:

$$d^2U = \delta^2Q + \delta^2W$$

$$\square d^2U = \mu S dz c (T(z, t + dt) - T(z, t)) = \mu S dz c \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

$$\square \delta^2Q = \delta Q_{entrant} - \delta Q_{sortant} = j_Q(z, t) S dt - j_Q(z + dz, t) S dt = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt$$

$$\square \delta^2W = 0 \text{ car le solide est considéré indéformable.}$$

$$\text{Ainsi : } \mu S dz c \frac{\partial T}{\partial t} dt = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt \text{ soit } \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

$$\text{or } \vec{j}_Q = -\lambda \vec{grad}(T) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z \text{ donc } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\mu c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Q4. En régime stationnaire T ne dépend pas du temps donc : $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$

On a alors $T(z) = Az + B$ avec A et B des constantes.

Donc $\vec{j}_Q = -\lambda A \vec{e}_z$, donc \vec{j}_Q ne dépend pas de z .

Q5. La puissance thermique vérifie : $\varphi = j_Q LH = -\lambda ALH$

Or $T(z=0) = B = T_{entrée}$ et $T(z=e) = Ae + T_{entrée} = T_{sortie}$ donc $A = \frac{T_{sortie} - T_{entrée}}{e}$

$$\text{ainsi } \varphi = \lambda LH \frac{T_{entrée} - T_{sortie}}{e}$$

Q6. La résistance thermique est définie par analogie avec la loi d'Ohm :

$$R_{th} = \frac{T_{entrée} - T_{sortie}}{\varphi} \text{ donc } R_{th} = \frac{e}{\lambda LH}$$

Une association de résistances thermiques en série correspond à un ensemble de matériaux traversés par un même flux thermique.

La résistance thermique totale est alors égale à la somme des résistances thermiques. (attendu ?)

Une association de résistances thermiques en parallèle correspond à un ensemble de matériaux soumis à la même différence de température.

On a alors $\frac{1}{R_{th, tot}} = \sum_i \frac{1}{R_{th, i}}$ (attendu ?)

Q7. Un échantillon de laine étant traversé par le flux φ on a d'après Q5 :

$$\varphi = \lambda_{laine} S \frac{T_c - T_f}{e} \text{ donc } \lambda_{laine} = \frac{e \varphi}{S(T_c - T_f)}$$

I.2 - Équilibre thermique d'une brebis (situation de confort)

Q8. D'après Q6 on a : $R_{th} = \frac{e}{\lambda_{laine}(2H^2 + 4LH)}$ soit $R_{th} = \frac{e}{2\lambda_{laine}H(2L+H)}$

AN : avant la tonte : $R_{th, M} = 1,8 W.K^{-1}$ après la tonte : $R_{th, m} = 9.10^{-2} K.W^{-1}$

Q9. On a : $R_{cc} = \frac{T_{ext} - T_{air}}{\varphi} = \frac{T_{ext} - T_{air}}{J_Q 2H(2L+H)}$ or $J_Q = h(T_{ext} - T_{air})$ (erreur de signe dans l'énoncé) donc :

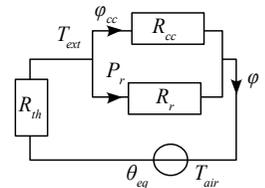
$$R_{cc} = \frac{1}{2hH(2L+H)} \text{ AN : } R_{cc} = 0,18 K.W^{-1}$$

Q10. On a : $R_r = (T_{ext} - T_{air})/P_r$ or $P_r = KA(T_{ext} - T_{air})$ avec $A = 2H(2L+H)$

$$\text{donc : } R_r = \frac{1}{2KH(2L+H)}$$

Q11. R_{cc} et R_r sont soumises à la même différence de température.

Schéma électrique équivalent :



Résistance équivalente : $R_{eq} = R_{th} + \frac{1}{(1/R_r) + (1/R_{cc})}$

$$\text{donc } R_{eq} = \frac{e}{2\lambda_{laine}H(2L+H)} + \frac{1}{2H(2L+H)(K+h)}$$

$$\text{soit } R_{eq} = \frac{1}{2H(2L+H)} \left(\frac{e}{\lambda_{laine}} + \frac{1}{K+h} \right)$$

AN : avant la tonte : $R_1 = 1,9 K.W^{-1}$ après la tonte : $R_2 = 0,17 K.W^{-1}$

Q12. En plus des pertes par conducto-convection et rayonnement on ajoute la puissance nécessaire à la vaporisation de l'eau libérée. (erreur d'énoncé : ΔH_{vap}^o dans

les paramètres attendus au lieu de L) $p_{m0} = \frac{T_{int} - T_{air}}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^o$

Dans la situation de confort $T_{int} = \theta_{eq}$ et $T_{air} = T_0$ donc :

$$p_{m0} = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^o \text{ AN : } p_{m0} = 18 W$$

Q13. Après la tonte pour une température inférieure à $5,1^\circ C$ (seule la résistance thermique change) : $p_{m0}' = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_2} + \dot{m} \Delta H_{vap}^o$ AN : $p_{m0}' = 200 W$

I.3 - Déséquilibre thermique d'une brebis (situations de stress et de danger)

Q14.a. PPT appliqué à la brebis non tondue, entre t et $t + dt$:

$dU = \delta Q + \delta W$ (on peut aussi utiliser $dH = \delta Q$ car la transfo est isobare)

$$\square dU = \mu L H^2 c (T(t+dt) - T(t)) = \mu L H^2 c \frac{dT}{dt} dt$$

$$\square \delta Q = \delta Q_{\text{métabolisme}} + \delta Q_{\text{évap}} + \delta Q_{\text{transferts}} = \left(p_m - \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - \frac{T - T_{\text{air}}}{R_1} \right) dt$$

$\square \delta W = 0$ car la brebis est considérée indéformable.

Ainsi : $\mu L H^2 c \frac{dT}{dt} = p_m - \left(\dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} + \frac{T - T_{\text{air}}}{R_1} \right)$

donc $\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{\text{air}}}{R_1 \mu L H^2 c} = \frac{p_m - \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{\mu L H^2 c}$

soit $\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{\text{air}}}{\tau_1} = \frac{T_1 - T_{\text{air}}}{\tau_1}$ avec $\tau_1 = R_1 \mu L H^2 c$ et $T_1 - T_{\text{air}} = R_1 (p_m - \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ})$

or d'après Q12 $p_{m0} = \frac{\theta_{\text{eq}} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ donc $T_1 - T_{\text{air}} = (\theta_{\text{eq}} - T_0) + R_1 (p_m - p_{m0})$

Q14.b. L'équation se simplifie en : $\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau_1} = \frac{T_1}{\tau_1}$ donc : $T(t) = A e^{-t/\tau_1} + T_1$ avec A une constante. Or $T(0) = A + T_1 = \theta_{\text{eq}}$ donc $T(t) = (\theta_{\text{eq}} - T_1) e^{-t/\tau_1} + T_1$

Q14.c. AN : $\tau_1 = 7,2 \cdot 10^5 \text{ s} = 8,3 \text{ jours}$

$T_1 = T_{\text{air}} + (\theta_{\text{eq}} - T_0) + R_1 (p_m - p_{m0})$ donc pour $p_m = p_{m0}$ on a :

$T_1 = T_{\text{air}} + \theta_{\text{eq}} - T_0$ AN pour $T_{\text{air}} = 17^\circ \text{C}$: $T_1 = 51^\circ \text{C}$

Rem : ceci est beaucoup trop pour la brebis, car T_1 correspond à la température finale.

Q15. On a d'après Q14.a. : $p_m = p_{m0} + \frac{(T_1 - T_{\text{air}}) - (\theta_{\text{eq}} - T_0)}{R_1}$

or on veut que $T_1 = \theta_{\text{eq}}$ donc $p_m = p_{m0} + \frac{T_0 - T_{\text{air}}}{R_1}$

AN pour $T_{\text{air}} = -8^\circ \text{C}$: $p_m = 25 \text{ W}$ et pour $T_{\text{air}} = 17^\circ \text{C}$: $p_m = 12 \text{ W}$
donc $12 \text{ W} < p_m < 25 \text{ W}$

Q16. PPT appliqué à la brebis tondue, entre t et $t + dt$:

$dH = \delta Q$ car la transformation est isobare

$$\square dH = \mu L H^2 c \frac{dT}{dt} dt \text{ (comme en Q14.a)}$$

$$\square \delta Q = \left(p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - \frac{T - T_{\text{air}}}{R_2} \right) dt \text{ (perte d'eau par la peau pour } T_{\text{air}} > T_0)$$

Ainsi : $\mu L H^2 c \frac{dT}{dt} = p_m - \left(3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} + \frac{T - T_{\text{air}}}{R_2} \right)$

donc $\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{\text{air}}}{R_2 \mu L H^2 c} = \frac{p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{\mu L H^2 c}$

soit $\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{\text{air}}}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_{\text{air}}}{\tau_2}$ avec $\tau_2 = R_2 \mu L H^2 c$ et $T_2 - T_{\text{air}} = R_2 (p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ})$

donc $T_2 = T_{\text{air}} + R_2 (p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ})$

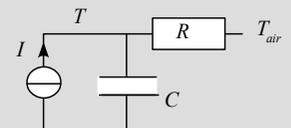
or d'après Q12 $p_{m0} = \frac{\theta_{\text{eq}} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ donc $T_2 = T_{\text{air}} + R_2 \left(\frac{3(\theta_{\text{eq}} - T_0)}{R_1} + (p_m - 3 p_{m0}) \right)$

on a $\tau_2 / \tau_1 = R_2 / R_1$ or d'après Q11 $R_2 \ll R_1$ donc $\tau_2 \ll \tau_1$ la brebis tondue change de température beaucoup plus vite que la brebis non tondue.

On souhaite avoir $T_2 = \theta_{\text{eq}}$ donc $T_{\text{air}} = \theta_{\text{eq}} - R_2 (p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ})$

La température T_{air} maximale supportable correspond à la valeur minimale de p_m trouvée en Q15 : AN : $T_{\text{air}, \text{max}} = 44^\circ \text{C}$

Q17. Une source de courant modélise l'apport d'énergie thermique par le métabolisme et la perte par évaporation. La capacité thermique de la brebis est modélisée par un condensateur, les pertes thermiques par une résistance.



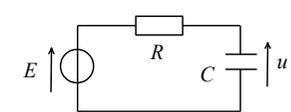
Avec pour la situation (1) $I = p_m - \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ soit

$I = \frac{T_1 - T_{\text{air}}}{R_1}$ d'après Q14.a ; $C = \mu L H^2 c = \tau_1 / R_1$ et $R = R_1$

pour la situation (2) : $I = p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ soit $I = \frac{T_2 - T_{\text{air}}}{R_2}$ d'après Q16 ;

$C = \mu L H^2 c = \tau_2 / R_2$ et $R = R_2$

Autre approche (plus simple) : En raisonnant uniquement avec l'équation différentielle, qui correspond à un circuit RC série avec une source de tension :

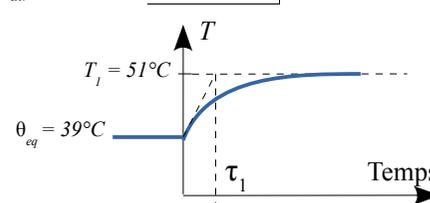


Avec pour la situation :

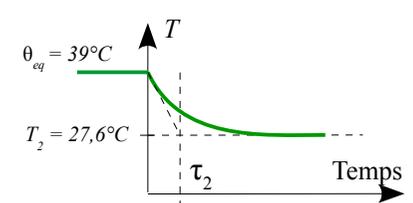
(1) $u = T - T_{\text{air}}$; $E = T_1 - T_{\text{air}}$; $C = \mu L H^2 c = \tau_1 / R_1$ et $R = R_1$

(2) $u = T - T_{\text{air}}$; $E = T_2 - T_{\text{air}}$; $C = \mu L H^2 c = \tau_2 / R_2$ et $R = R_2$

Situation (1) avec $p_m = p_{m0}$ et $T_{\text{air}} = 17^\circ \text{C}$: $T_1 = 51^\circ \text{C}$



Situation (2) avec $p_m = p_{m0}$ et $T_2 = 27,6^\circ \text{C}$:



Q18. On a : $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 = 6 CO_2 + 6 H_2O$

Énergie apportée à la brebis : $Q_{méta} = -\Delta_r H^\circ \xi$ or $n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = 6\xi$

donc $Q_{méta} = -\Delta_r H^\circ \frac{PV}{6RT}$ AN : $Q_{méta} = 20,2 kJ$ par litre de O_2 à $5^\circ C$ et 1 bar

D'après Q12, en situation de confort il faut $p_{m0} = \frac{\delta Q_{méta}}{dt}$ soit $p_{m0} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{6} \frac{dn_{O_2}}{dt}$

donc $\frac{\delta n_{O_2}}{dt} = -\frac{6 p_{m0}}{\Delta_r H^\circ}$ AN : $\frac{\delta n_{O_2}}{dt} = 3,9 \cdot 10^{-5} mol \cdot s^{-1}$ soit $\frac{\delta n_{O_2}}{dt} = 2,3 mmol \cdot min^{-1}$

I.4 - Réponse d'un groupe de brebis

Q19. Diminution de surface par rapport aux brebis isolées :

On ne considère que les surfaces « latérales », car les surfaces supérieures et inférieures ne changent pas.

$$\Delta S_1 = 10 H^2 ;$$

$$\Delta S_{1'} = 10 H L \text{ soit } \Delta S_{1'} = 10 X H^2 \text{ soit } \Delta S_{1'} = 33 H^2 ;$$

$$\Delta S_2 = 12(H^2 + H L) - (4 H^2 + 6 H L) \text{ donc } \Delta S_2 = H(8 H + 6 L) \text{ soit } \Delta S_2 = (8 + 6 X) H^2$$

$$\text{soit } \Delta S_2 = 27,8 H^2$$

$$\Delta S_{2'} = 12(H^2 + H L) - (6 H^2 + 4 H L) \text{ donc } \Delta S_{2'} = H(6 H + 8 L)$$

$$\text{soit } \Delta S_{2'} = (6 + 8 X) H^2 \text{ soit } \Delta S_{2'} = 32,4 H^2$$

La conductance thermique est d'autant plus faible que la surface de contact avec l'air est faible, c'est donc le cas 1' qui a la plus faible conductance thermique. C'est dans cette configuration que les brebis ont intérêt à se regrouper.

Rem : Instinctivement on aurait choisi le cas 2' car la tête est plus sensible au froid, mais ce modèle ne prend pas cela en compte.

D'après Q12 pour une brebis non tondue isolée : $p_{m, dispersé} = \frac{\theta_{eq} - T_{air}}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^\circ$

pour 6 brebis dans le cas 1' : $6 p_{m,1'} = \frac{\theta_{eq} - T_{air}}{R_{th,1'}} + 6 \dot{m} \Delta H_{vap}^\circ$

$$\text{avec } R_{th,1'} = \frac{1}{14 H L + 12 H^2} \left(\frac{e}{\lambda_{laine}} + \frac{1}{K+h} \right) = R_1 \frac{2 H (2 L + H)}{H (14 L + 12 H)}$$

Diminution relative de métabolisme nécessaire : $r = \frac{p_{m, dispersé} - p_{m,1'}}{p_{m, dispersé}}$

$$r = \frac{\theta_{eq} - T_{air}}{p_{m, dispersé}} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{6 R_{th,1'}} \right) \text{ soit } r = \frac{\theta_{eq} - T_{air}}{R_1 p_{m, dispersé}} \left(\frac{14 L + 12 H}{2(2 L + H)} - 1 \right)$$

AN : tout dépend de T_{air} ce qui est logique, car l'intérêt du regroupement en dépend. Or T_{air} n'est pas donné dans l'énoncé...

En considérant qu'il y ait une erreur d'énoncé et que l'on nous demande la diminution relative des pertes thermiques par conduction-convection et rayonnement (effet de la vapeur d'eau émise non pris en compte) :

Ces pertes sont proportionnelles à la surface de contact avec l'air on a donc :

$$r = \frac{\Delta S_{1'}}{S_{dispersées}} \text{ soit } r = \frac{33 H^2}{6 * 2 H (2 L + H)} = \frac{33}{6 * 2 * 7,6} \text{ soit } r = 36\%$$

Les brebis des extrémités ont intérêt à changer de place car elles perdent plus d'énergie que les autres.

Partie II : La vie du mouton

II.1 - Ouïe

Q20. A chaque fois :

- on choisit le référentiel lié à l'oreille moyenne supposé galiléen (valable si le mouton ne secoue pas sa tête trop violemment), seule l'origine change.
- on considère que le poids et la réaction du support se compensent.

Système : tympan de masse m de surface s

Bilan des forces (BdF) :

- force engendrée par le son : $\vec{N} = N(t) \vec{e}_x$
- force de rappel : $\vec{t} = -k x \vec{e}_x$
- force de surpression : $\vec{F} = -p s \vec{e}_x$
- force de frottement : $\vec{f} = -\alpha \dot{x} \vec{e}_x$

Principe fondamental de la dynamique (PFD) appliqué au tympan, projeté selon \vec{e}_x : $m \ddot{x} = N(t) - k x - p s - \alpha \dot{x}$

Système : oreille interne de masse m' de surface s'

- (BdF) :
- force de rappel : $\vec{t}' = -k' x' \vec{e}_x$
 - force de surpression : $\vec{F}' = p s' \vec{e}_x$
 - force de frottement : $\vec{f}' = -\alpha' \dot{x}' \vec{e}_x$

PFD appliqué à l'oreille interne, projeté selon \vec{e}_x : $m' \ddot{x}' = -k' x' + p s' - \alpha' \dot{x}'$

donc $\begin{cases} m \ddot{x} = N(t) - k x - p s - \alpha \dot{x} \\ m' \ddot{x}' = -k' x' + p s' - \alpha' \dot{x}' \end{cases}$ or $p = \gamma \frac{p_0}{V_0} (s x - s' x')$ donc :

$$\begin{cases} \ddot{x} + \frac{\alpha}{m} \dot{x} + \left(\frac{k}{m} + \frac{\gamma p_0 s^2}{m V_0} \right) x = \frac{N(t)}{m} + \frac{\gamma p_0 s s'}{m V_0} x' & (1) \\ \ddot{x}' + \frac{\alpha'}{m'} \dot{x}' + \left(\frac{k'}{m'} + \frac{\gamma p_0 s'^2}{m' V_0} \right) x' = \frac{\gamma p_0 s s'}{m' V_0} x & (2) \end{cases}$$

Q21. Les frottements étant négligés on a : $\alpha' = 0$
Avec les notations de l'énoncé en régime sinusoïdal forcé l'équation (2) donne :

$$\underline{X}_0' [-\omega^2 + (\omega_0'^2 + \Omega_0'^2)] = \Omega_C^2 \underline{X}_0 \quad \text{donc : } q = \frac{\Omega_C^2}{\omega_0'^2 + \Omega_0'^2 - \omega^2}$$

Il y aura résonance lorsque $q \rightarrow \infty$ donc pour $\omega_{r, sf} = \sqrt{\omega_0'^2 + \Omega_0'^2}$

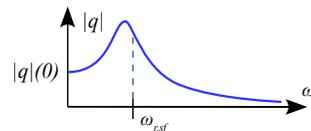
Les frottements :

- diminuent l'amplitude de la résonance, voir empêchent la résonance (si le facteur de qualité est inférieur à $1/\sqrt{2}$)

- augmentent la largeur à mi-hauteur du pic de résonance (= augmentent la bande passante)

- diminuent la pulsation de résonance.

Pour un frottement modéré (présence d'une résonance) :



Q22. On a d'après Q21 : $2\pi f_r = \sqrt{\frac{k'}{m'} + \frac{\gamma p_0 s'^2}{m' V_0}}$ donc $m'(2\pi f_r)^2 - k' = \frac{\gamma p_0 s'^2}{V_0}$

$$V_0 = \frac{\gamma p_0 s'^2}{m'(2\pi f_r)^2 - k'} \quad \text{AN avec } P_0 = 10^5 \text{ Pa : } V_0 = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \approx 0,6 \text{ mm}^3$$

Si le mouton entend des ultrasons, c'est que la fréquence de résonance de son système auditif est plus importante que pour le système auditif humain (en effet la fréquence de 4,5 kHz est déjà une fréquence très aiguë).

II.2 - Vue

Q23.



Le "déplacement" des yeux vers l'arrière permet donc d'augmenter le champ de vision périphérique.

Le berger se place derrière les brebis pour les déplacer, car alors les brebis perçoivent derrière elle une ombre dont elles ont peur, elles préfèrent avancer vers un endroit éclairé, ie devant elles.

Q24. Formule de conjugaison de Descartes : $\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$, avec $\overline{OA'} = d$ car

$$\text{l'image se forme sur la rétine. Donc } f' = \frac{d \cdot \overline{OA}}{\overline{OA} - d}$$

L'oeil n'accomode pas du tout lorsqu'il regarde au Punctum Remotum.

Dans ce cas $\overline{OA} = -2m$ donc : $f'_{PR} = 2,5 \text{ cm}$ ($f'_{PR} \approx d$)

L'oeil accomode au maximum lorsqu'il regarde au Punctum Proximum.

Dans ce cas $\overline{OA} = -5 \text{ cm}$ donc : $f'_{PP} = 1,7 \text{ cm}$

$$\text{Pouvoir d'accommodation : } PA_{mouton} = \frac{1}{f'_{PP}} - \frac{1}{f'_{PR}} \quad \text{AN : } PA_{mouton} = 19 \text{ m}^{-1}$$

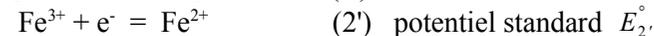
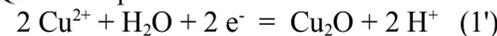
Pour l'homme comme le Punctum Remotum est à l'infini on a $f'_{PR} = d_{homme}$ donc :

$$PA_{homme} = \frac{-d_{PP} - d}{-d_{PP} d} - \frac{1}{d} \quad \text{soit } PA_{homme} = \frac{1}{d} \left(\frac{d_{PP} + d}{d_{PP}} - 1 \right) \quad \text{soit } PA_{homme} = \frac{1}{d_{PP}}$$

AN : $PA_{homme} = 6,7 \text{ m}^{-1}$ On a donc $PA_{mouton} > PA_{homme}$

Partie III : La composition et les qualités du lait de brebis

Q25. $\frac{1}{2}$ équation rédox :



Étape 2 : $2*(2') - (1')$: $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ H}^+ = 2 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$

(passer par les $\frac{1}{2}$ équation rédox)

Étape 3 : $(3') - 5*(2')$: $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ Fe}^{2+} + 8 \text{ H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{ Fe}^{3+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \quad (3)$

On a : $\Delta_r G_3^\circ = -5F(E_3^\circ - E_2^\circ)$ (retenir $\Delta_r G^\circ = -nF(E_{\text{oxydant}}^\circ - E_{\text{réducteur}}^\circ)$)

$$\text{et } K_3^\circ = e^{-\Delta_r G_3^\circ / RT} \quad \text{donc } K_3^\circ = e^{\frac{5F(E_3^\circ - E_2^\circ)}{RT}} \quad \text{soit à } 298 \text{ K} \quad K_3^\circ = 10^{\frac{5(E_3^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

AN : $K_3^\circ = 4,6 \cdot 10^{61}$ $\gg 1$ la réaction est totale est peu être utilisée pour un dosage.

Q26. - Il faut qu'un liquide bleu (couleur de la liqueur de Fehling) surnage pour vérifier que la liqueur de Fehling a bien été introduite en excès.

- La solution de permanganate de potassium doit être préparée à la dernière minute pour car MnO_4^- peut être réduit par l'eau. Cette réaction parasite est lente, mais pourrait fausser le résultat.

- Il ne faut pas chercher à obtenir Cu_2O sec, car celui-ci pourrait être oxydé par le dioxygène de l'air.

- Juste après l'équivalence le permanganate ajouté ne réagit plus (il n'y a plus de Fe^{2+} en solution). Le permanganate étant violet, il donne à la solution une couleur rose (compte tenu de la dilution et des autres ions en présence).

Q27. A l'équivalence : $C V_{eq} = n_{\text{Fe}^{2+}}/5$ or $n_{\text{Fe}^{2+}}/2 = n_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (d'après Q25)

$$\text{on a } m_{\text{Cu}} = 2 n_{\text{Cu}_2\text{O}} M_{\text{Cu}} \quad \text{donc } m_{\text{Cu}} = 5 C V_{eq} M_{\text{Cu}}$$

Dans le protocole 5 mL de lactosérum sont analysés (on assimilera le lactosérum au lait, c'est faux, mais on n'a pas le choix, car on n'a pas d'autres données).

Comme $m_{\text{lactose}} = 48 * 5 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 240 \text{ mg} = m^*$ on a donc $m_{\text{Cu}} = 67 \text{ mg}$

$$\text{Donc : } V_{eq} = \frac{m_{\text{Cu}}}{5 C M_{\text{Cu}}} \quad \text{AN : } V_{eq} = 10,0 \text{ mL} \quad \left(\text{formule complète : } V_{eq} = \frac{m_{\text{lactose}}}{m^*} \frac{m_{\text{Cu}}}{5 C M_{\text{Cu}}} \right)$$

Q28. Équation bilan du dosage : $AH + HO^- = A^- + H_2O$

A l'équivalence : $c_{soudé} V_{eq} = n_{acide}$

Acidité en degré Dornic : $d^\circ = \frac{m_{acide/L}}{0,1 g}$ donc $d^\circ = \frac{c_{soudé} V_{eq} M_{acide} * 100}{0,1 g}$ car 10 mL de

lait, soit 1/100 L, sont dosés. AN : $d^\circ = 21^\circ D$

On a $d^\circ > 18^\circ D$ donc ce lait n'est pas frais.

Cette solution titrante s'appelle « soude Dornic » car sa concentration permet d'obtenir simplement le degré Dornic du lait à partir du volume équivalent en mL :

$$d^\circ = 10 V_{eq} (mL)$$

Q29. Masse de lactose dénaturée : $m_{lac, dénat} = n_{lac, dénat} M_{lactose}$ donc

$$m_{lac, dénat} = \frac{n_{acide}}{4} M_{lactose} = \frac{m_{acide} M_{lactose}}{4 M_{acide}} \text{ soit } m_{lac, dénat/L} = \frac{(0,1 g * d^\circ) M_{lactose}}{4 M_{acide}}$$

$$AN : m_{lac, dénat/L} = 2,0 g/L$$

Si on laisse le lait à l'air libre tout le lactose se dénature :

$$d^\circ = \frac{m_{lac, dénat/L} 4 M_{acide}}{(0,1 g) M_{lactose}} \quad AN : d^\circ = 505^\circ D$$

Partie IV : Bien-être animal. Hygiène et entretien des bergeries

IV.1 - Fabrication de l'eau de Javel

Q30. ${}_{17}Cl : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Structure électronique de l'ion $Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Nombre d'oxydation (no) du chlore : $no(Cl \text{ dans } Cl_2) = 0$; $no(Cl \text{ dans } Cl^-) = -I$;

- dans ClO^- : $no(Cl \text{ dans } ClO^-) - II = -I$ donc $no(Cl \text{ dans } ClO^-) = +I$

- dans $HClO$: $no(Cl \text{ dans } HClO) - II + I = 0$ donc $no(Cl \text{ dans } HClO) = +I$

(ou bien : $HClO$ est l'acide conjugué de ClO^- donc ...)

Q31. Les espèces où Cl a le no le plus élevé sont en haut dans le digramme, et pour un même no l'espèce la plus acide est à gauche donc :

$A = HClO$; $D = ClO^-$; $B = Cl_2$ et $C = Cl^-$.

On a $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ donc pour $[A^-] = [AH]$, ie à la frontière verticale entre $HClO$

et ClO^- , on a $K_a = 10^{-pH}$ donc $K_a = 10^{-7,5}$

½ équations électroniques :

- couple A/B de potentiel standard $E^\circ_{A/B} : 2 HClO + 2 H^+ + 2 e^- = Cl_2 + 2 H_2O$ (1)

- couple B/C de potentiel standard $E^\circ_{B/C} : Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^-$ (2)

Formule de Nernst à 25°C, aux frontières des domaines, les concentrations des

espèces chlorées étant alors égales à C : $E_{A/B} = E^\circ_{A/B} + \frac{0,06}{2} \log(C [H^+])$

donc : $E^\circ_{A/B} = E_{A/B}(pH=0) - 0,03 \log(C)$ AN : $E^\circ_{A/B} = 1,59 V$

$E_{B/C} = E^\circ_{B/C} + 0,03 \log(1/C)$ donc : $E^\circ_{B/C} = E_{B/C} + 0,03 \log(C)$ AN : $E^\circ_{B/C} = 1,39 V$

Q32. Dismutation du dichlore ($\frac{1}{2} * ((2) - (1))$) : $Cl_2 + H_2O = HClO + Cl^- + H^+$

Constante d'équilibre de cette réaction : $K = 10^{\frac{E^\circ_{B/C} - E^\circ_{A/B}}{0,06}}$ AN : $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$

On a : $2 NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$

IV.2 - Action oxydante de l'eau oxygénée sur les matières organiques

Q33. Réaction du permanganate et de l'eau oxygénée :

- couple $MnO_4^- / Mn^{2+} : MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ (1)

- couple $O_2 / H_2O_2 : O_2 + 2 e^- + 2 H^+ = H_2O_2$ (2)

$2 * (1) - 5 * (2)$ donne : $2 MnO_4^- + 6 H^+ + 5 H_2O_2 = 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$

A l'équivalence : $\frac{C_1 V_1}{2} = \frac{[H_2O_2] V}{5}$ donc $[H_2O_2]$ est bien proportionnel à V_1 .

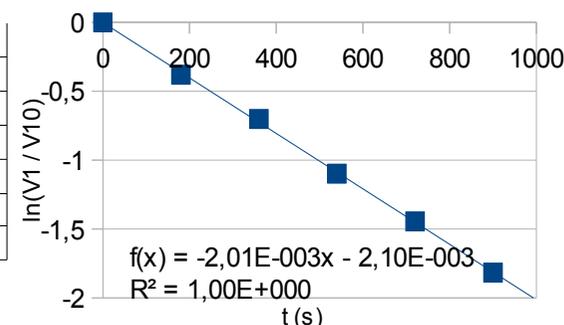
Pour une réaction d'ordre 1, en notant $c = [H_2O_2]$, la vitesse de réaction vérifie :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k c \quad \text{donc} : \frac{dc}{dt} + k c = 0 \quad \text{donc} : c(t) = C_0 e^{-kt}$$

$$\text{donc} : V_1(t) = \frac{2 C_0}{5 C_1} V e^{-kt}$$

Si la réaction est bien d'ordre 1, alors le tracé de $\ln(V_1)$ en fonction du temps doit donner une droite de coefficient directeur $-k$.

t(s)	V1 (cm3)	ln(V1/ V10)
0	12,3	0,000
180	8,4	-0,381
360	6,1	-0,701
540	4,1	-1,099
720	2,9	-1,445
900	2	-1,816



Une régression linéaire à la calculatrice de $\ln(V_1)$ en fonction du temps donne un coefficient de corrélation égal à 1 : l'ordre 1 est bien validé.

Q34. D'après la question précédente, la constante de vitesse vaut $k = 2,01 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Temps de demi-réaction : $c(t_{1/2}) = C_0/2 = C_0 e^{-kt_{1/2}}$ donc $t_{1/2} = \ln(2)/k$

AN : $t_{1/2} = 330 s$ (il est cohérent que $t_{1/2} < 360 s$ d'après les valeurs du tableau)

Q35. L'évolution de la constante de vitesse avec la température est donnée par la loi d'Arrhénius. On peut donc en déduire l'énergie d'activation de la réaction. (faut-il la chercher ???)

Loi d'Arrhénius : $k(T) = A e^{-E_a/RT}$ donc $\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$

donc $E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)$ AN : $E_a = 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$

IV.3 - Chaulage des murs

Q36. Calcination : $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

Q37. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_{3(s)})$$

AN : $\Delta_r H^\circ = 150 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$ la réaction est endothermique.

On a : $\Delta_r S^\circ = S_f^\circ(\text{CaO}_{(s)}) + S_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S_f^\circ(\text{CaCO}_{3(s)})$

AN : $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$ cohérent avec le fait que la réaction augmente le nombre de moles de gaz (augmentation du désordre).

La réaction ne peut pas être auto-entretenu car elle est endothermique (besoin d'un apport d'énergie).

Q38. On a : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r G^\circ = 150 - T * 0,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A l'équilibre $K^\circ(T) = P_{\text{CO}_2} / P^\circ$ or $K^\circ(T) = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$ donc $P_{\text{CO}_2} = P^\circ e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$

soit $P_{\text{CO}_2} = P^\circ e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}}$ AN : $P_{\text{CO}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

Commentaires :

- l'équilibre peut donc alors être réalisé à pression atmosphérique.
- La température de 1000 K correspond à la température d'inversion car $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K}) = 0$ ie $K^\circ(1000 \text{ K}) = 1$ (pour une température inférieure la réaction est thermodynamiquement défavorisée).

Si on impose $P_{\text{CO}_2} < P^\circ$, alors $Q < K^\circ(1000 \text{ K})$, la réaction se produira dans le sens direct, ceci est donc favorable à la production de la chaux.

(Autre méthode (plus longue) : d'après le principe de modération de Le Châtelier, un abaissement de pression déplace l'équilibre dans le sens permettant une augmentation du nombre de mole de gaz, donc dans le sens direct).

L'ajout d'un constituant gazeux inerte, à pression totale constante, fera diminuer la pression partielle en CO_2 . Ceci aura donc le même effet précédemment.

Q39. La puissance thermique apportée sert à augmenter la température de CaCO_3 , puis à réaliser la réaction, donc en notant D_m le débit massique :

$$P_{th} = D_m \left(C \Delta T + \frac{\Delta_r H^\circ}{M_{\text{Ca}} + M_{\text{C}} + 3 M_{\text{O}}} \right)$$
 AN : $P_{th} = 4,57 \text{ MW}$

Q40. Dans les fosses d'extinction on a : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$

Équation de dissolution de la chaux éteinte : $\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)}$

Donc à l'équilibre $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ or $[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e$ donc

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ soit } [\text{Ca}^{2+}] = K_s 10^{2(pK_e - pH)}$$
 AN : $[\text{Ca}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[\text{HO}^-] = K_e 10^{pH}$ AN : $[\text{HO}^-] = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Corrigé proposé par J. GEOFFROY, MP Lycée Lalande, Bourg-en-Bresse :

jgeoffroy.physique@gmail.com