

I - Étude du moteur à biodiesel

1) Loi de Laplace : $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$

2) Adiabatique : $Q_{AB} = 0$ donc le premier principe donne :

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = C_V (T_B - T_A) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1} \Rightarrow W_{AB} = \frac{P_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$

3) Isochore : $W_{BC} = 0$ donc le premier principe donne : $\Delta U_{BC} = Q_{BC} = n C_{V,m} (T_C - T_B)$

4) Premier principe version enthalpique (transformation isobare) : $\Delta H_{CD} = Q_{CD} = n C_{P,m} (T_D - T_C)$

5) Adiabatique : $Q_{DE} = 0$

Isochore + premier principe : $\Delta U_{EA} = Q_{EA} = n C_{V,m} (T_A - T_E)$

6) L'énergie interne est une fonction d'état, donc : $\Delta U = 0$

7) Premier principe sur un cycle :

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q = -\sum Q_{ij}$$

8) Rendement d'un moteur :

$$\eta = -\frac{W}{Q_{\text{chaud}}} = \frac{\sum Q_{ij}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 1 + \frac{Q_{EA}}{Q_{BC} + Q_{CD}}$$

9) Loi de Laplace :

$$V_A^{\gamma-1} T_A = V_B^{\gamma-1} T_B \Rightarrow T_B = T_A \alpha^{\gamma-1} = 786 \text{ K}$$

Loi d'état des GP :

$$\begin{cases} P_B V_B = n R T_B \\ P_C V_C = n R T_C \end{cases} \Rightarrow T_C = T_B \Delta = T_A \alpha^{\gamma-1} \delta = 1965 \text{ K}$$

Loi d'état des GP :

$$\begin{cases} P_C V_C = n R T_C \\ P_D V_D = n R T_D \end{cases} \Rightarrow T_D = T_C \beta = T_A \alpha^{\gamma-1} \delta \beta$$

Loi de Laplace :

$$V_D^{\gamma-1} T_D = V_E^{\gamma-1} T_E \Rightarrow T_E = T_D \left(\frac{V_D}{V_E}\right)^{\gamma-1} = T_A \alpha^{\gamma-1} \delta \beta \left(\frac{\beta V_C}{V_A}\right)^{\gamma-1} = T_A \alpha^{\gamma-1} \delta \beta \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\gamma-1} = T_A \delta \beta^\gamma$$

10) Le rendement vaut alors :

$$\eta = 1 + \frac{n C_{V,m} (T_A - T_E)}{n C_{V,m} (T_C - T_B) + n C_{P,m} (T_D - T_C)} = 1 + \frac{1 - \delta \beta^\gamma}{(\alpha^{\gamma-1} \delta - \alpha^{\gamma-1}) + \gamma (\alpha^{\gamma-1} \delta \beta - \alpha^{\gamma-1} \delta)}$$

$$= 1 - \frac{\delta \beta^\gamma - 1}{\alpha^{\gamma-1} [\delta - 1 + \gamma \delta (\beta - 1)]}$$

11) Le rendement de Carnot vaut :

$$\eta_c = \frac{T_D - T_A}{T_D} = \frac{\alpha^{\gamma-1} \delta \beta - 1}{\alpha^{\gamma-1} \delta \beta} = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1} \delta \beta}$$

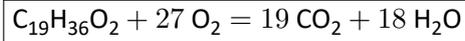
12) Remarque : 2000 tours moteur par minute correspond à 1000 cycles thermodynamique par minute. Ainsi,

$$\frac{100 \text{ km}}{1 \text{ h}} \rightarrow \frac{8 \text{ L}}{60 \text{ min}} \rightarrow \frac{8 \times 874 \text{ g}}{60 \times 1000 \text{ cycles}} = 0,117 \text{ g/cycle} \Rightarrow \boxed{m_c = 117 \text{ mg}}$$

13) On applique le premier principe lors de la phase de combustion :

$$h_{\text{comb}} = \frac{Q_{\text{chaud}}}{m_c} \Rightarrow \boxed{Q_{\text{chaud}} = h_{\text{comb}} m_c = 4,43 \text{ kJ}}$$

14) Réaction de combustion :



Donc pour chaque mole de $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, il faut 27 moles de O_2 , donc 135 moles d'air (car composé à 20 % de dioxygène).
Donc pour 296 g de $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, il faut $135 \times 29,0 = 3915 \text{ g}$ d'air, soit $\boxed{13,2}$ fois plus.

15) On a une masse d'air :

$$m_{\text{air}} = 13,2 \times m_c = 1,54 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{M_{\text{air}}} = 5,31 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Cette masse d'air reçoit la chaleur $Q_{\text{chaud}} = 4,43 \text{ kJ}$. Ainsi, :

$$Q_{\text{chaud}} = Q_{\text{BC}} + Q_{\text{CD}} = nC_{V,m}(T_C - T_B) + nC_{P,m}(T_D - T_C) \Rightarrow \boxed{T_D = T_C + \frac{Q_{\text{chaud}} - nC_{V,m}(T_C - T_B)}{nC_{P,m}} = 3684 \text{ K}}$$

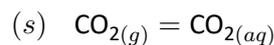
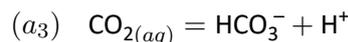
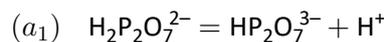
16) On en déduit :

$$T_D = \beta T_C \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{T_D}{T_C} = 1,9} \Rightarrow \boxed{\eta = 59\% \text{ et } \eta_c = 92\%}$$

----- Fin de la partie I -----

II - La préparation du pastis landais

17) La réaction peut être construite à partir des réactions suivantes :



On a :

$$(1) = (a_1) - (a_3) - (s) \Rightarrow \boxed{K_1 = \frac{K_{a1}}{K_{a3}K_s} = 14}$$

18) On doit avoir :

$$m_d + m_b = m_{\text{tot}} = 11 \text{ g} \text{ et } n_d = n_b \Rightarrow \frac{m_d}{M_d} = \frac{m_b}{M_b}$$

En combinant les deux équations, on obtient :

$$\boxed{m_d = \frac{m_{\text{tot}}}{1 + M_b/M_d} = 8,0 \text{ g} \text{ et } m_b = \frac{m_{\text{tot}}}{1 + M_d/M_b} = 3,0 \text{ g}}$$

19) On indice par c les grandeurs relatives au $\text{CO}_{2(g)}$. La réaction étant totale :

$$n_c = n_b = n_d = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow \boxed{V_c = \frac{n_c RT}{P} = 1,3 \text{ L}}$$

20) Pour les courbes 1 et 2 et 3, on reconnaît respectivement les espèces $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (de la plus acide à la plus basique) car les courbes se croisent lorsque $pH = pK_a$ (points P et Q).

Les courbes 4 et 5 correspondent respectivement aux espèces H_3O^+ et OH^- (de la plus acide à la plus basique) car les courbes se croisent en $pH = 7$ (pH neutre).

21) On peut se placer à $pH = 0$ où la seule espèce phosphorées en quantité non négligeable est $H_2P_2O_7^{2-}$ (donc pour cette valeur de pH on a $C_p = [H_2P_2O_7^{2-}]$). Par lecture graphique :

$$\log\left(\frac{C_p}{C^0}\right) = -0,4 \Rightarrow \boxed{C_p = 10^{-0,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \simeq 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

22) Les pH des points P et Q correspondent respectivement à pK_{a1} et pK_{a2} .

23) À l'équilibre les concentrations des deux produits sont égales, ce qui correspond au point d'intersection des courbes 1 et 3. On a donc $\boxed{pH = 8}$.

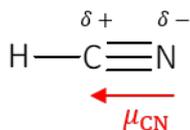
----- Fin de la partie II -----

III - Synthèse du matériau servant de support à la clarinette

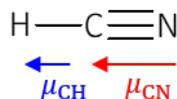
24) On a :



25) L'azote est à droite du carbone dans la classification périodique. Il est donc plus électronégatif.



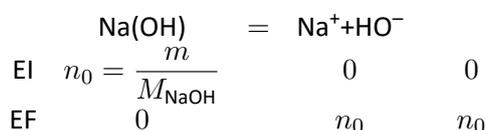
26) Le carbone étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison CH est polarisée dans le même sens que la liaison CN. La molécule est donc polaire.



27) Les liaisons OH étant polarisée et la molécule d'eau étant coudée, elle possède un moment dipolaire non nul. Elle est donc polaire. De plus elle possède un atome électronégatif (oxygène) lié à un hydrogène, elle peut donc recevoir une liaison hydrogène et engager un H dans une liaison hydrogène. La molécule HCN peut recevoir une liaison hydrogène. Les deux molécules ont des propriétés physiques très similaires, elles sont donc miscible en toute proportion.

28) Na(OH) est l'hydroxyde de sodium, communément appelé « soude ». C'est une base forte.

29) En dressant un tableau d'avancement, dans l'hypothèse d'une dissolution totale (base forte) :

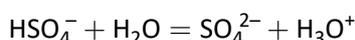


On en déduit :

$$pOH = -\log\left(\frac{[HO^-]}{C^0}\right) = -\log\left(\frac{n_0}{VC^0}\right) = 0,8 \Rightarrow \boxed{pH = 14 - pOH = 13,2}$$

30) Il n'y figure pas car c'est un acide fort totalement dissocié dans l'eau : la première acidité de l'acide sulfurique est forte.

31) Dissociation de l'acide dans l'eau :



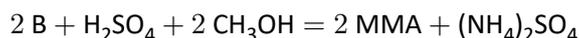
Constante d'acidité associée :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]C^0} \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}\right)$$

Donc $pH = pK_a$ lorsque $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}]$. On en déduit $pK_a = 1,9$.

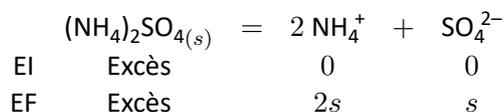
32) La réaction est exothermique, elle va donc libérer de la chaleur : il faudra refroidir pour maintenir une température de 130 °C.

33) Bilan de la réaction n°3 :



34) Il s'agit d'un solide ionique, donc très soluble dans l'eau qui est polaire et protique.

35) Réaction de solubilisation :



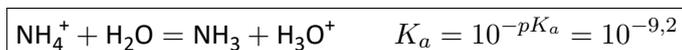
La LAM donne :

$$K_s = \frac{(2s)^2 s}{(C^o)^3} \Rightarrow s = C^o \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 5,78 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

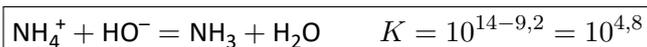
36) La solubilité va diminuer : la présence initiale d'ions sulfate sature plus vite la solution. On peut donc moins y dissoudre de solide. C'est l'effet d'ions communs.

37) D'après la LAM ci-dessous, si K augmente alors s augmente. La solubilité est donc une fonction croissante de la température. Il est ainsi possible de chauffer pour compenser l'effet d'ions commun.

38) La base conjuguée de NH_4^+ est l'ammoniac de formule NH_3 . Réaction entre NH_4^+ et H_2O :



39) Réaction entre NH_4^+ et HO^- :

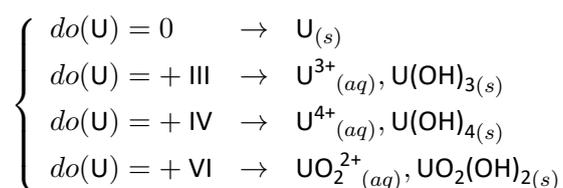


La réaction est quantitative.

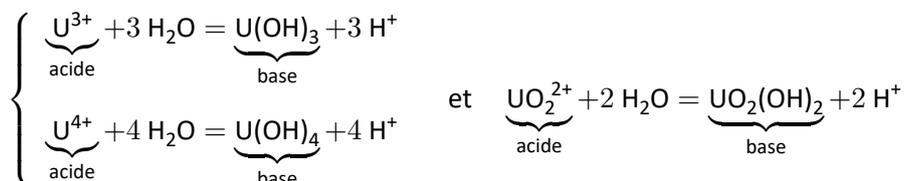
----- Fin de la partie III -----

IV - Obtention du trioxyde d'uranium

40) On commence par classer les espèces par do :

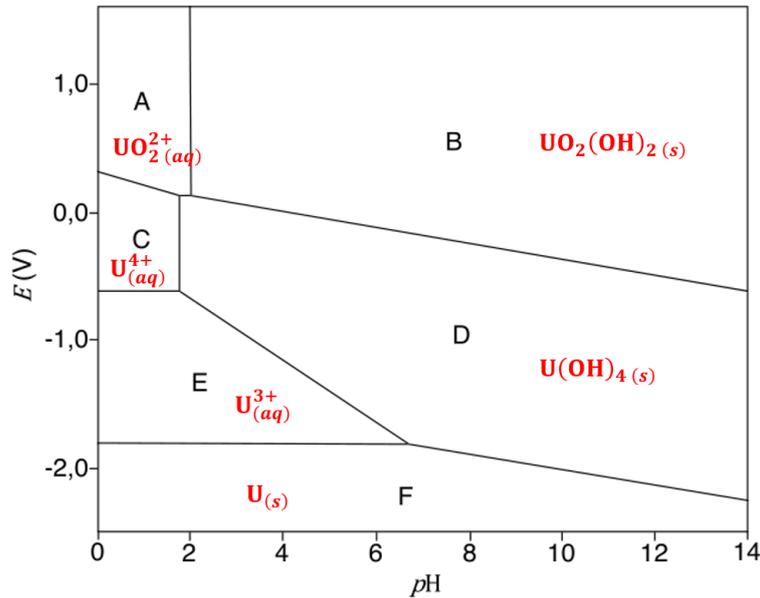


Pour les espèces de même do , on repère les acides et les bases :

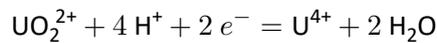


Enfin, le diagramme $E - pH$ ne présente pas de frontière verticale (de pH constant) pour le nombre d'oxydation +III et il y a uniquement 6 domaines de stabilité thermodynamique sur le diagramme $E - pH$. L'une des espèces au nombre d'oxydation +III ne présente pas de domaine de stabilité sur la diagramme $E - pH$: c'est $\text{U}(\text{OH})_3$ (qui se dismute en U et $\text{U}(\text{OH})_4$) car la frontière entre E et C est horizontale et se fait donc sans échange de proton. Il s'agit donc de la frontière entre U^{3+} et U^{4+} .

On en déduit :



41) Frontière A/C : c'est la frontière entre les espèces UO_2^{2+} et U^{4+} , la demi-équation d'oxydo-réduction du couple oxydant/réducteur est la suivante :

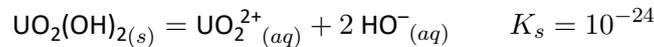


Le potentiel de Nernst du couple a donc l'expression suivante :

$$E = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}] (C^\circ)^4} \right) = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ - 0,12 \text{ pH}$$

La pente de la frontière A/C est égale à $-0,12 \text{ V}$ par unité de pH .

42) La dissolution de $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$ est caractérisée par la transformation chimique d'équation :



À l'équilibre et sur la frontière : le solide est présent (on peut appliquer la LAM), $\text{UO}_2^{2+} = C_{tr} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit le pOH puis le pH :

$$K_s = \frac{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 12,0 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 2,0}$$

De même on considère la dissolution de $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$:



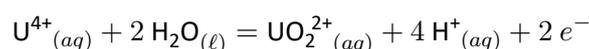
À l'équilibre et sur la frontière : le solide est présent (on peut appliquer la LAM), $\text{U}^{4+} = C_{tr} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit le pOH puis le pH :

$$K_s = \frac{[\text{U}^{4+}] [\text{HO}^-]^4}{(C^\circ)^5} \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-12,25} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 12,25 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 1,75}$$

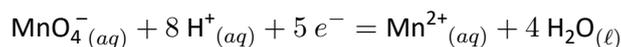
43) Les ions uranyle UO_2^{2+} sont réduits en ions U^{4+} et les ions chrome(II) Cr^{2+} sont oxydés en ions chrome(III) Cr^{3+} . Les deux espèces initiales ont des domaines de prédominance disjoints et les deux espèces formées ont des domaines de prédominance qui se recoupent.

44) Les ions chrome(II) Cr^{2+} restant sont oxydés par le dioxygène O_2 . En effet en superposant le diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau avec celui du chrome on constate que les deux espèces Cr^{2+} et O_2 ont des domaines de prédominance disjoints. Les espèces formées à l'issue de la réaction d'oxydo-réduction sont l'eau H_2O et les ions Cr^{3+} voire dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

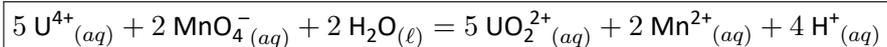
45) Lors de l'étape 3, il y a : oxydation des ions U^{4+} :



et réduction des ions permanganate : MnO_4^-



L'équation modélisant la réaction d'oxydoréduction de titrage lors de l'étape 3 est donc la suivante :



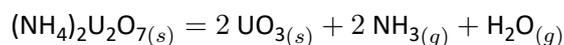
dans laquelle il y a 10 électrons échangés.

46) La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction précédente est donnée par :

$$K = 10^{\frac{10}{0,06} (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^\circ)} = 10^{200} \gg 1$$

cette expression peut être retrouvée en utilisant l'égalité des potentiels de Nernst des deux couples à l'équilibre.

47) La calcination est un processus qui consiste à chauffer une espèce solide pour la décomposer en différentes sous-espèces. La calcination du diuranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ produit du trioxyde d'uranium UO_3 et de l'ammoniac NH_3 , on peut proposer l'équation suivante qui modélise la calcination :



----- Fin de la partie IV -----