

# Correction du Devoir Surveillé n°8

## Physique : Thermodynamique

### I Cycle moteur [Véto 2001]

1) → Cf Cours :  $C_{Pm} - C_{Vm} = R$  (relation de Mayer, pour un GP).

$$C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = 29,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} = 20,78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

2) Une transformation isentropique réversible étant une transformation quasi-statique, à entropie constante, on peut appliquer la première identité thermodynamique, pour un gaz parfait (vérifiant donc la première loi de Joule) :

$$dS = \begin{cases} 0 \\ \frac{dU_{GP} + PdV}{T} = nC_{Vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma - 1} (d \ln T + (\gamma - 1) d \ln V) \quad \textcircled{*} \end{cases}$$

On en déduit une des trois relations de Laplace pour un gaz parfait subissant une transformation isentropique réversible (=adiabatique réversible) :  $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$  ; soit, puisque  $PV = nRT$  :  $PV^{\gamma} = \text{Cte}$

Donc,  $\begin{cases} \text{comme } T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}, & \text{on en déduit : } T_B = T_A \alpha^{\gamma-1} = 979,6 \text{ K} \\ \text{et comme } T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}, & \text{on en déduit : } T_D = T_C \alpha^{1-\gamma} = 398,1 \text{ K} \end{cases}$

3) La transformation  $B \rightarrow C$  étant une isochore et concernant un gaz parfait (qui vérifie donc la première loi de Joule) :  $Q_C = Q_{B \rightarrow C, V} = \Delta U_{B \rightarrow C, GP} = nC_{Vm}(T_C - T_B)$  soit :

$$Q_C = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_C - T_A \alpha^{\gamma-1}) = 21,16 \text{ J}$$

De même :  $Q_F = Q_{D \rightarrow A, V} = \Delta U_{D \rightarrow A, GP} = nC_{Vm}(T_A - T_D)$  soit :

$$Q_F = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_C \alpha^{1-\gamma}) = -8,43 \text{ J}$$

4) D'après le premier principe de la Thermodynamique appliqué au gaz subissant un cycle, l'énergie interne étant fonction d'état :  $\Delta U = \begin{cases} 0 \\ W + Q_C + Q_F \end{cases}$  soit :  $W = -Q_C - Q_F$ , d'où :

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} [T_A (\alpha^{\gamma-1} - 1) + T_C (\alpha^{1-\gamma} - 1)] = -12,74 \text{ J} \quad \text{et} \quad \mathcal{P} = \frac{W}{2\Delta t + \Delta t_1 + \Delta t_2} = -128,9 \text{ W}$$

5)  $\eta = \frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur investie}} = -\frac{W}{Q_C}$

Soit, d'après le premier principe :  $\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$ , ce qui conduit à :  $\eta = 1 - \alpha^{1-\gamma} = 60,2\%$

6) → Cf Cours : Pour le cycle de Carnot entre deux thermostats  $T_{CH}$  et  $T_{FR}$  le rendement s'écrit :

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_{FR}}{T_{CH}} = 68,2\%$$

**Commentaire :**  $\eta_{\max} > \eta$ . On vérifie que le cycle réel est un cycle irréversible et que le cycle de Carnot correspond au rendement maximal d'un cycle moteur fonctionnant entre les deux thermostats considérés.

7) •  $\Delta S_{AB} = \Delta S_{CD} = 0$  (transformations isentropiques)

- La transformation  $B \rightarrow C$  étant une isochore
  - concernant un gaz parfait (qui vérifie donc la première loi de Joule)
  - quasi-statique (puisque représentable dans le diagramme de Clapeyron), on peut appliquer Premier Identité Thermodynamique  $\odot$ .

$$\text{On obtient : } \Delta S_{BC} = \int_B^C dS = \int_B^C nC_{Vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_C}{T_A \alpha^{\gamma-1}} \right)$$

$$\Delta S_{BC} = nR \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - \ln \alpha \right] = 2,138 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{De même, pour la transformation } D \rightarrow A, \text{ on a : } \Delta S_{DA} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_A}{T_C \alpha^{1-\gamma}} \right)$$

$$\Delta S_{DA} = nR \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right) + \ln \alpha \right] = -2,138 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$$

8) Par propriété d'une fonction d'état, sur un cycle :  $\Delta S = S_A - S_A = 0$ .

Les expressions littérales précédents permettent de le vérifier puisque :

$$\Delta S = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow D} + \Delta S_{D \rightarrow A} = 0$$

9) Puisqu'un thermostat subit une transformation réversible, par application du deuxième principe :

$$\Delta S_{CH} = \overset{\epsilon}{S}_{CH} = \frac{Q_{SC}}{T_{CH}} = -\frac{Q_C}{T_{CH}} = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{T_A \alpha^{\gamma-1} - T_C}{T_{CH}} = -1,924 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$$

$$10) \text{ De même : } \Delta S_{FR} = \overset{\epsilon}{S}_{FR} = \frac{Q_{SF}}{T_{FR}} = -\frac{Q_F}{T_{FR}} = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{T_C \alpha^{1-\gamma} - T_A}{T_{FR}} = 2,407 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$$

11) L'entropie étant une fonction d'état extensive, elle est également, en thermodynamique classique, additive. Donc :  $\Delta S_{\infty} = \Delta S + \Delta S_{FR} + \Delta S_{CH} = 4,83 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$

**Commentaire :** On vérifie que le cycle étudié est irréversible puisque  $\Delta S_{\infty} = \overset{\epsilon}{S}_{\infty} + {}^P S_{\infty} > 0$ .

$$12) \quad u(\lambda) = J.K^{-1}.s^{-1} = kg.m^2.s^{-3}.K^{-1}$$

$$13) \quad \delta Q_F = \delta Q_{F,V} = dU_{GP} = nC_{Vm}dT = \lambda(T_{FR} - T).dt, \text{ soit : } \frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_{FR}}{\tau} \text{ ou encore :}$$

$$\int_{T_D}^{T_A} \frac{nC_{Vm}}{\lambda} \cdot \frac{dT}{T_{FR} - T} = \int_0^{\Delta t_2} dt \Leftrightarrow -\tau \ln \left( \frac{T_{FR} - T_A}{T_{FR} - T_D} \right) = \Delta t_2 \Leftrightarrow \Delta t_2 = \tau \ln \left( \frac{T_D - T_{FR}}{T_A - T_{FR}} \right)$$

**Commentaire :** L'équation différentielle qu'on a pu écrire fait apparaître  $\tau = \frac{nC_{Vm}}{\lambda}$  comme **homogène à un temps** (unité : la seconde), plus précisément il s'agit de la **durée caractéristique** de la transformation étudiée.

$$14) \text{ De même } \delta Q_C = nC_{Vm}dT = \lambda(T_{CH} - T).dt, \text{ soit : } \Delta t_1 = \tau \ln \left( \frac{T_{CH} - T_B}{T_{CH} - T_C} \right)$$

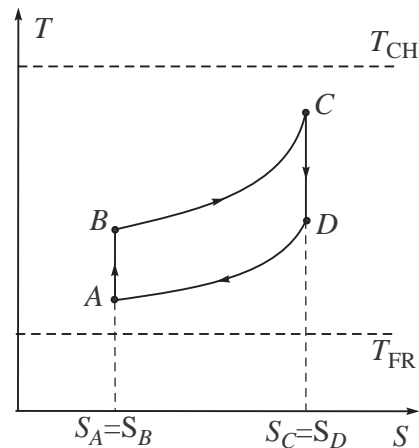
15)  $T_{A,lim} = T_{RF}$  et  $T_{C,lim} = T_{CH}$

16) La première identité thermodynamique pour une **TéQS** isochore d'un GP s'écrit :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \text{ soit :}$$

$$\begin{cases} T = T_B \exp\left(\frac{S - S_B}{nC_{Vm}}\right) = K \exp\left(\frac{S}{C_V}\right) & \text{pour } B \rightarrow C \\ T = T_D \exp\left(\frac{S - S_D}{nC_{Vm}}\right) = K' \exp\left(\frac{S}{C_V}\right) & \text{pour } D \rightarrow A \end{cases}$$

Ainsi, les courbes représentatives de transformations isochores sont des portions d'exponentielles croissantes dans le diagramme entropique.



## II Détente de l'hélium [ENAC 2006, q. 19-24]

Rq :  $n = \frac{m}{M} = 125 \text{ mol}$

1)  $U = \frac{3}{2} \cdot nRt = C_V \cdot T$  (1<sup>er</sup> loi de Joule)  $\Rightarrow$  d'où  $C_V = m \cdot c_V = \frac{3}{2} \cdot nR$

Soit :  $c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{M} = 3,12 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  **Rép. 1.C)**

2)  $P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT_1}{V_2} = 24,9 \text{ bar} = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  **Rép. 2.A)**

3)  $W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -P_{\text{ext}} \cdot dV = \text{(a)} \int_1^2 -P \cdot dV = \text{(b)} \int_1^2 -\frac{nRT}{V} \cdot dV = \text{(c)} -nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V}$

(a) : TQS\* car réversible, donc  $P_{\text{ext}} = P$

(b) : car GP

(c) : car isotherme  $T = \text{Cte} = T_1$

Soit  $W_{12} = -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_2 V_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -571 \text{ kJ}$  **Rép. 3.B)**

4) • Pour un Gaz Parfait Monoatomique, connaissant la Relation de Mayer :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}nR}{\frac{3}{2}nR} = \frac{5}{3} \simeq 1,67$$

• Pour la transformation (1)  $\rightarrow$  (3), le système étant un Gaz Parfait subissant une adiabatique réversible (donc isentropique), on peut lui appliquer les lois de Laplace, soit :  $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ ,

i.e. :  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$

D'où :  $T_3 = \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} \cdot T_1 = 326 \text{ K}$  **Rép. 4.A)**

5)  $W_{132} = W_{13} + W_{32}$ , avec :

$$\begin{cases} W_{32} = \int_3^2 \delta W = \int_3^2 -P_{\text{ext}} \cdot dV = 0 & \text{isochore} \\ W_{13} = \text{(a)} \Delta U_{13} - Q_{13} = \text{(b)} C_V \cdot (T_3 - T_1) = \text{(c)} \frac{3}{2} \cdot nR \cdot (T_3 - T_1) \end{cases}$$

(a) : 1<sup>er</sup> Principe + adiabatique

(b) : GP et 1<sup>er</sup> loi de Joule

(c) : GPM

Donc :  $W_{132} = W_{13} = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{M} \cdot (T_3 - T_1) = -427 \text{ kJ}$  **Rép. 5.B)**

$$6) \Delta S = \Delta S_{\text{rév}} = \int_1^2 dS_{\text{rév}} \stackrel{(a)}{=} \int_1^2 \frac{dU + P.dV}{T} \stackrel{(b)}{=} \int_1^2 \frac{C_V.dT}{T} + \int_1^2 \frac{nR.dV}{V} = \frac{3}{2}.nR.\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Car :

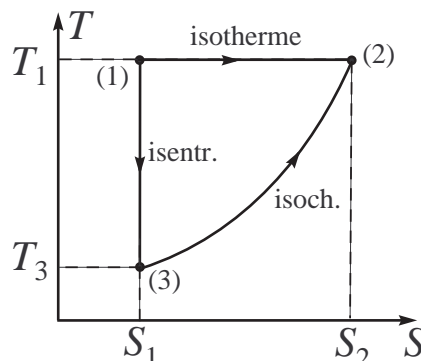
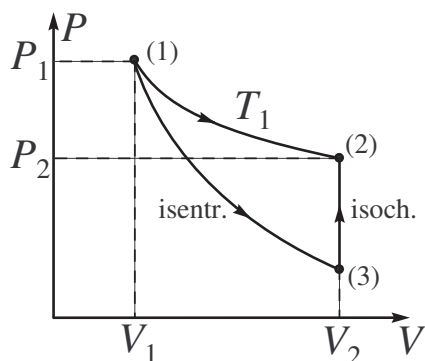
(a) : 1<sup>e</sup> Identité Thermodynamique

(b) : 1<sup>e</sup> loi de Joule et Équation d'état d'un GP

$$\text{D'où : } \Delta S_{1 \rightarrow 2} = nR.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 952 \text{ J.K}^{-1} \quad \text{Rép. 6.C)}$$

7)

9)



8) • Pour une transformation isochore élémentaire, la 1<sup>e</sup> Identité Thermodynamique donne, pour un GP vérifiant la 1<sup>e</sup> loi de Joule :  $dS = \frac{dU + P.dV}{T} = C_V \frac{dT}{T}$

• Donc, en sommant entre l'état (3)  $\{S_3, T_3\}$  et un état thermodynamique intermédiaire  $\{S, T\}$  sur l'isochore réversible (3)  $\rightarrow$  (2), on obtient :  $S - S_3 = C_V \ln\left(\frac{T}{T_3}\right)$

Or, comme  $S_3 = S_1$  ((1)  $\rightarrow$  (3) est une adiabatique réversible, donc une isentropique), on

$$\text{obtient : } T = T_3 \cdot \exp\left(\frac{S - S_1}{C_V}\right)$$

## Chimie : Oxydoréduction

### III Influence de la complexation

- Cet exercice n'était pas compliqué mais demandait de connaître :
  - la définition d'un nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique et la méthode pour l'obtenir
  - la charge de l'ion  $CN^-$  (donc une certaine « culture » en chimie, fondée sur ce qu'on a déjà rencontré à plusieurs reprises, comme l'ion cyanure  $CN^-$  qui est un « classique »)
  - l'expression de la relation de Nernst et de l'activité d'une espèce selon qu'elle est un soluté, une phase condensée, un solvant ou un gaz
- Un minimum d'attention était également requis : l'énoncé demandait de considérer le couple  $(Cu^+/Cu)$  et non pas le couple  $(Cu^{2+}/Cu)$  !
- ... Il ne doit y avoir aucune difficulté sur ces points de base de cours et de méthode

1) • L'ion cyanure  $CN^-$  portant une charge négative, **le cuivre est au degré d'oxydation +1**

dans le complexe  $Cu(CN)_3^{2-}$ .

• Pour écrire la demi-équation redox reliant les espèces du couple  $(Cu(CN)_3^{2-}/Cu)$ , il faut faire intervenir les ions cyanures qui complexent les ions cuivre (I) :  $Cu(CN)_3^{2-} + e^- \rightleftharpoons Cu + 3CN^-$

**2.a)** Couple  $(Cu^+/Cu)$  :  $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ , doù :  $E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([Cu^+])$

**2.b)** Couple  $(Cu(CN)_3^{2-}/Cu)$  :  $E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^-]^3}\right)$ .

• Comme, à l'équilibre, les potentiels des couples redox en solution sont égaux :  $E_1 = E_2$ , soit

$$E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([Cu^+]) = E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[CN^-]^3}\right)$$

• Or la réaction de complexation  $Cu(CN)_3^{2-} \rightleftharpoons Cu^+ + 3CN^-$  a pour constante de dissociation

$$K_d = \frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[Cu(CN)_3^{2-}]}$$

• On en déduit :  $E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([Cu^+]) = E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Cu^+]}{K_d}\right)$ ,

soit :  $E_2^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(K_d)$  qui devient, à  $25^\circ C$  :  $E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \cdot \log(K_d)$ .

Soit, finalement  $E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06 \cdot pK_d = -1,20 V$  à  $25^\circ C$ .

**2.c)** Comme  $E_2^\circ < E_1^\circ$  pour le couple  $Cu^+/Cu^0$ , la complexation a très fortement diminué le caractère oxydant de  $Cu(I)$ .

## IV Mesure du $pKe$ de l'eau

- Cet exercice demandait de connaître :
  - l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (y avait pire comme début, et pourtant !)
  - la méthode pour déterminer l'espèce oxydée et l'espèce réduite (ici, la solution commune permettait de se limiter à la considération sur les potentiels standard ; mais plus généralement, comme à chaque fois qu'on a étudié une pile, on pouvait exprimer le potentiel de chaque électrode et comparer  $E_1$  et  $E_2$  pour déterminer les polarités de la pile)
  - l'expression de la relation de Nernst
  - la différence entre une réaction de précipitation ( $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ ) et les demi-équations redox du couple oxydoréducteur ( $AgCl/Ag$ ) ( $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$ ), la première correspond à une réaction qui a lieu en solution alors que les dernières sont symboliques car mettant en jeu des électrons (!)
  - la différence entre une espèce oxydante et une espèce réductrice dans un couple (la première correspondant à un élément à un nombre d'oxydation supérieur à celui qu'elle a dans l'espèce réductrice) ; ainsi, le couple ( $AgCl/Cl^-$ ) n'existe pas car le chlore a le même nombre d'oxydation dans les deux formes  $AgCl$  et  $Cl^-$
  - ... Là encore, il ne doit y avoir aucune difficulté sur ces points de base de cours et de méthode

**1)** Le  $pKe$  est associé à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

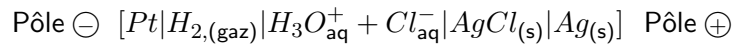
**2.a)** • La réaction spontanée est celle de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort. Ici, comme  $E^\circ(AgCl/Ag) = 0,222 V > E^\circ(H^+/H_2) = 0 V$ ,  $AgCl$  est l'oxydant le plus fort et  $H_2$  le réducteur le plus fort selon l'échelle des potentiels.

À l'électrode de platine on observe donc l'**oxydation du dihydrogène** :  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

À l'électrode d'argent on observe la **réduction de l'ion argent** +I, présent sous forme de précipité  $AgCl$  :  $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$

• Comme la cathode est le lieu de la réduction et l'anode le lieu de l'oxydation, l'électrode d'argent est le pôle positif et l'électrode de platine est le pôle négatif :

$$E_{\oplus} = E(AgCl/Ag) > E_{\ominus} = E(H^+/H_2)$$



**2.b)** La f.é.m de cette pile est :

$$\begin{aligned} e_1 &= E_{\oplus}^1 - E_{\ominus}^1 = E(AgCl/Ag) - E(H^+/H_2) \\ &= E_{AgCl/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{1}{[Cl^-]} \right) - \left( E_{H^+/H_2}^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[H^+]^2}{P(H_2)} \right) \right) \\ &= 0,222 + 0,059 \log \left( \frac{1}{10^{-3}} \right) - 0 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{(10^{-3})^2}{1} \right) \\ &= 0,222 - 2 \times 0,059 \log(10^{-3}) \Rightarrow \boxed{e_1 = 0,576 \text{ V}} \end{aligned}$$

**3.a)** • À l'électrode de platine :

$$E_{Pt}^2 = E_{H^+/H_2}^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[H^+]^2}{P(H_2)} \right) = E_{H^+/H_2}^{\circ} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{K_e^2}{P(H_2) \cdot [HO^-]^2} \right)$$

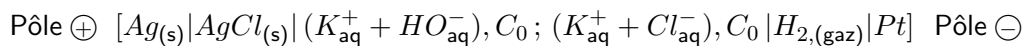
$$\text{soit, à } 25^{\circ}C : \boxed{E_{Pt}^2 = -0,059 \cdot pK_e + 0,059 \cdot pC_0}$$

• À l'électrode d'argent :

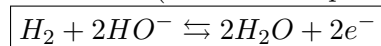
$$E_{Ag}^2 = E_{AgCl/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{1}{[Cl^-]} \right)$$

$$\text{soit, à } 25^{\circ}C : \boxed{E_{Ag}^2 = E_{AgCl/Ag}^{\circ} + 0,059 \cdot pC_0}$$

**3.b)** Comme  $E_{Pt}^2 = E_{\ominus}^2 < E_{Ag}^2 = E_{\oplus}^2$ , on observe les mêmes polarités mais l'électrolyte est basique :



- à l'anode (électrode de platine) se produit l'**oxydation de  $H_2$  en milieu basique** :



- à la cathode (électrode d'argent) se produit la **réduction de  $AgCl$**  selon la même équation que dans la première pile :  $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$

$$\text{3.c) La f.é.m de la seconde pile est : } \boxed{e_2 = E_{\oplus}^2 - E_{\ominus}^2 = E_{AgCl/Ag}^{\circ} + 0,059 \cdot pK_e}$$

$$\text{4) La f.é.m est alors } e = e_2 - e_1 = (0,059 \cdot pK_e - 0,354) \text{ V} = 0,472 \text{ V}, \text{ on en déduit } \boxed{pK_e = 14}.$$