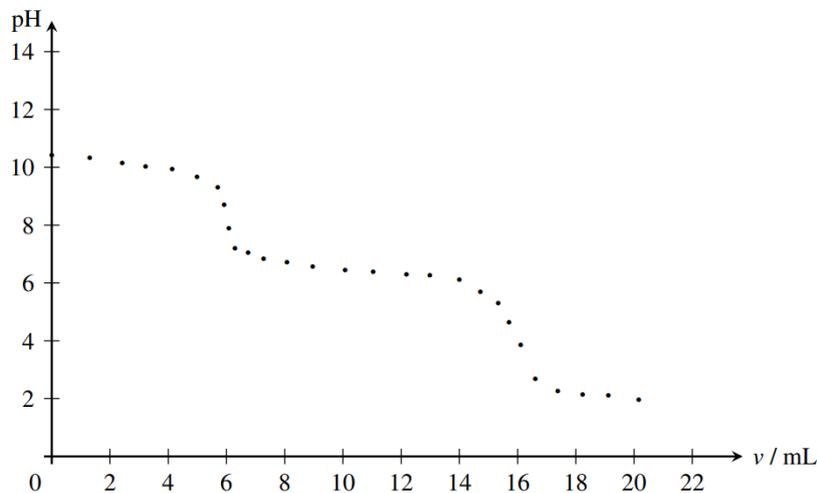


Exercice 1 : Résolution de problème : composition d'un mélange inconnu

Vous disposez d'une solution aqueuse, mélange M inconnu, qui peut être :

- une solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque ;
- une solution d'acide chlorhydrique et d'acide méthanoïque ;
- une solution de chlorure d'ammonium et d'acide éthanóïque ;
- une solution d'hydrogénocarbonate de sodium et de carbonate de sodium ;
- une solution d'hydroxyde de sodium et d'éthanoate de sodium ;
- une solution d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium ;
- une solution d'hydroxyde de sodium et d'ammoniac.

Les concentrations c_1 et c_2 des deux espèces constituant le mélange à étudier sont de l'ordre de $0,010 - 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un titrage pH-métrique d'un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ du mélange M par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ conduit à la courbe de titrage ci-dessous.



1. Identifier sans calculs mais en justifiant le raisonnement, le mélange M parmi ceux proposés.
2. Déterminer les concentrations des espèces titrées en justifiant.
3. Estimer – si c'est possible simplement – un (ou des) pK_A associé(s) aux espèces présentes dans le mélange M en justifiant votre démarche.

Exercice 2 : Dissolution du chlorure d'ammonium

On dissout une quantité de matière n_0 de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans un volume V d'eau, ce qui conduit à une variation du pH.

1. Donner l'équation de dissolution du chlorure d'ammonium et déterminer sa constante d'équilibre d'après les données.
2. Quelle réaction acido-basique a lieu suite à cette dissolution? Déterminer sa constante d'équilibre.
3. En déduire une expression littérale du pH en fonction de n_0 , V et K_A . Une approximation est attendue.

On cherche quelle valeur limite de pH on peut obtenir par dissolution d'une grande quantité de chlorure d'ammonium.

4. Calculer la concentration maximale en ions chlorure et ammonium que l'on peut atteindre. Comment appelle-t-on généralement cette grandeur?
5. Déterminer le pH de la solution obtenue.

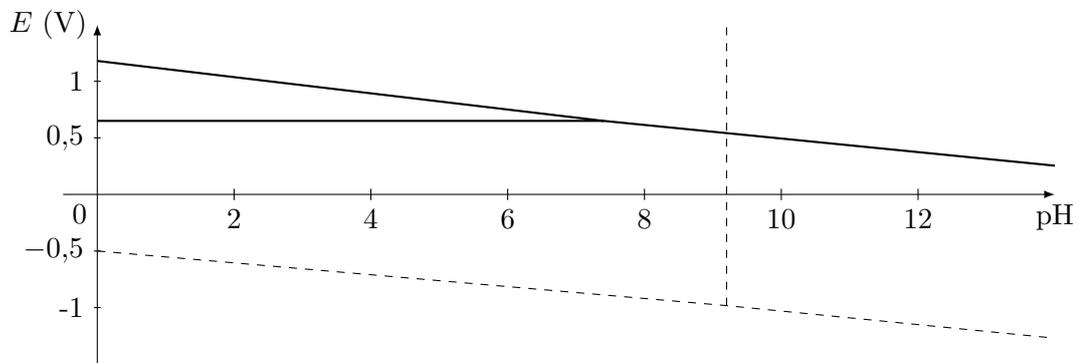
Données : $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_s(\text{NH}_4\text{Cl}) = -1,49$.

Exercice 3 : Dosage du borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium NaBH_4 a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ et l'hydrure de sodium NaH vers 260°C . Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydrure de lithium LiAlH_4 le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant :

- **Première étape** : dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 0,189 g de NaBH_4 impur, 10,0 mmol de KIO_3 , 80,0 mL de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On laisse sous agitation 10 minutes et on complète avec de la soude jusqu'à 100 mL. Cela constitue la solution A.
- **Deuxième étape** : on prélève 10,0 mL de solution A, on ajoute 1 g de KI et une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH atteigne 1.
- **Troisième étape** : on dose le diiode produit par une solution d'ions thiosulfate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume pour lequel la coloration disparaît est de 21,0 mL. Le diiode est coloré.

1. La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. Indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces $\text{BH}_4^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ (en trait pointillés). Le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ (en traits pleins).



2. Écrire les équations des trois réactions intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide.
3. Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

Données :

- Masse molaire de NaBH_4 : $M = 37,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire de KI : $M = 166,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Potentiel standard à 298 K et à pH = 0 : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$: $E_1^\circ = 0,09 \text{ V}$.

Exercice 4 : Un cycle thermodynamique

On part d'un volume $V_A = 10,0 \text{ L}$ de gaz parfait à $P_A = 1,00 \text{ bar}$ et à $T_A = 20^\circ\text{C}$. On fait subir à ce gaz :

- une compression adiabatique et quasi-statique qui divise son volume par 2 : $V_B = 5,00 \text{ L}$;
- un refroidissement isobare qui ramène la température à $T_C = T_A$;
- une détente isotherme qui ramène le gaz dans l'état A.

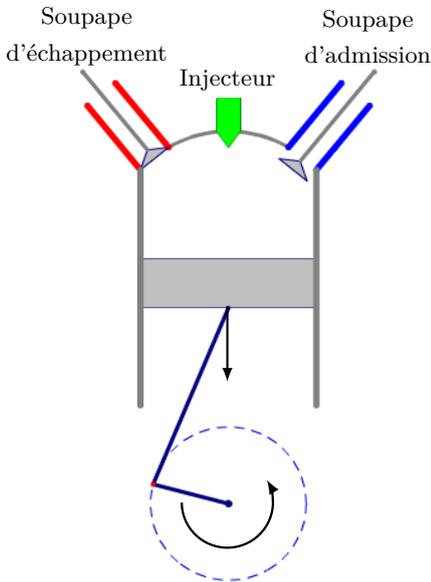
On donne $\gamma = 1,40$ le rapport des capacités thermiques et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de matière de gaz.
2. Exprimer la pression P_B et la température T_B en fonction de P_A , V_A , T_A et V_B . Faire l'application numérique.
3. Exprimer le volume V_C en fonction de P_C , T_C et n . Faire l'application numérique.
4. Représenter ce cycle dans le diagramme de Clapeyron.
5. Combien vaut le transfert thermique échangé avec l'extérieur pendant la première phase Q_{AB} ?
6. Exprimer ΔU_{AB} en fonction de n , R , γ , T_A et T_B . Faire l'application numérique.
7. En déduire W_{AB} .

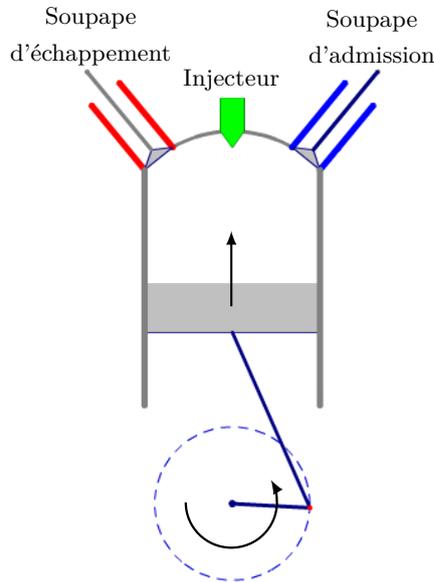
8. Calculer W_{BC} et Q_{BC} .
9. Calculer W_{CA} et Q_{CA} .
10. Calculer W_{cycle} et Q_{cycle} . Le cycle est-il moteur ou récepteur ?

Exercice 5 : Étude thermodynamique d'un moteur diesel

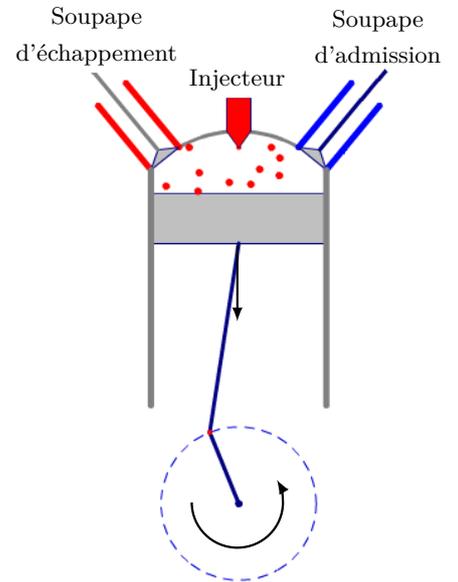
Un moteur diesel comporte plusieurs cylindres. Dans chaque cylindre, dont un schéma de principe est présenté figure 1, un piston entraîné par un vilebrequin permet de recevoir le travail mécanique des forces de pression lors de la dilatation du gaz chaud produit par la combustion du carburant (phases 3 et 4).



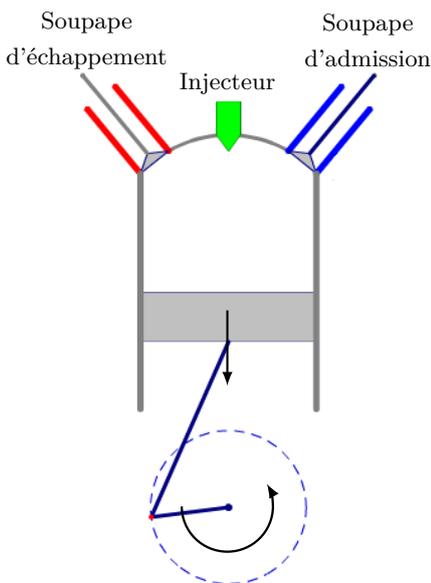
Phase 1 : L'air est admis via la soupape d'admission, de façon **isobare** à $P_A = P_B = P_0$. Le volume du piston passe de $V_A = V_{\min}$ à $V_B = V_{\max}$.



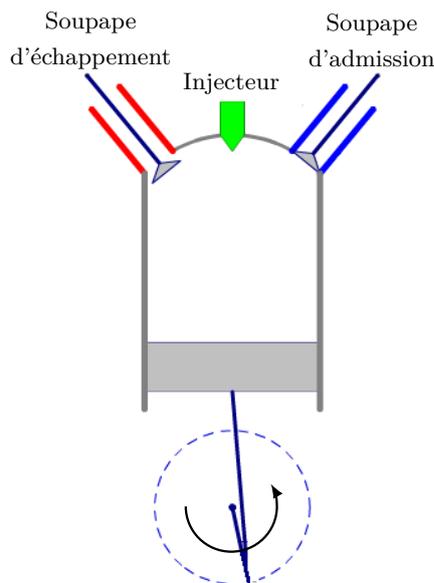
Phase 2 : La soupape d'admission est refermée. Grâce à l'inertie mécanique, l'air est comprimé de façon **adiabatique** de (P_B, V_B, T_B) à (P_C, V_C, T_C) , avec $V_C = V_{\min}$.



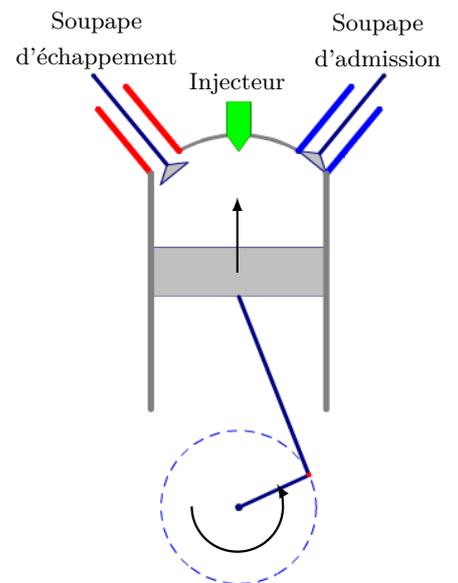
Phase 3 : Le carburant est injecté de façon **isobare** dans l'air chaud : il s'enflamme. Le volume augmente et on note V_D le volume à la fin de l'injection.



Phase 4 : Les gaz chaud se détendent de façon **adiabatique** : c'est le temps moteur, jusqu'au point mort bas : $V_E = V_{\max}$.



Phase 5 : Au point mort bas, la soupape d'échappement s'ouvre. La pression chute et l'évolution est rapide et **isochore** : $V_F = V_{\max}$.



Phase 6 : Le piston expulse les gaz de façon **isobare** à P_0 . Le volume du piston passe de $V_F = V_{\max}$ à $V_A = V_{\min}$.

FIGURE 1 – Fonctionnement d'un moteur diesel. Les flèches indiquent la vitesse du piston.

Le piston se déplace entre deux positions extrêmes : le point mort haut et le point mort bas. Le volume balayé s'appelle la cylindrée (notée C_y). Le volume varie entre une valeur maximale V_{\max} et une valeur minimale V_{\min} . Ainsi :

$$C_y = V_{\max} - V_{\min}$$

Le fonctionnement d'un moteur est défini par son rapport volumétrique de compression, noté x et défini ainsi :

$$x = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$$

On introduit ensuite le taux de détente comme le rapport entre le volume maximal du piston et le volume à la fin de l'injection :

$$y = \frac{V_{\max}}{V_D}$$

On donne :

- la cylindrée du moteur : $C_y = 2 \text{ L}$;
- le rapport volumétrique de compression $x = 14$;
- le taux de détente $y = 7$;
- les conditions d'admissions dans le cylindre $P_A = 1,00 \text{ bar}$ et $T_A = 340 \text{ K}$;
- l'exposant adiabatique de l'air $\gamma = 1,38$.

Toutes les évolutions sont supposées quasi-statiques et les gaz se comportent comme des gaz parfaits. Pour simplifier, on supposera également que le coefficient adiabatique n'est pas modifié par l'ajout du carburant.

5.1 Étude du cycle

Pour ces questions, on obtiendra les formules littérales avant de procéder aux applications numériques.

1. À l'aide des définitions de la cylindrée et des rapports de compression, exprimer les volumes V_{\max} , V_{\min} et V_D en fonction de C_y , x et y .
2. Rappeler les lois de Laplace ainsi que leurs conditions d'application.
3. En déduire la pression P_C et la température T_C en fonction de x , P_B et T_B .
4. Déterminer la température T_D en fonction de T_C , x et y . On néglige la variation de quantité de matière après injection.
5. En déduire les pression et température avant échappement P_E et T_E en fonction de y , P_D et T_D .
6. Tracer le diagramme de Clapeyron.

5.2 Détermination du rendement

Les phases d'admission (phase 1) et d'échappement (phase 6) sont en aller-retour. Les travaux et transferts thermiques de ces deux phases se compensent donc. On se limite alors à l'étude des quatre autres phases.

7. Déterminer la quantité de matière dans le cylindre.
8. Au cours des phases 2, 3, 4 et 5, exprimer littéralement puis numériquement les travaux et transferts thermiques.
9. Justifier que $Q_C = Q_3$ et que $Q_F = Q_5$. En déduire l'expression du rendement r du moteur en fonction des températures T_B , T_C , T_D , T_E et γ .
10. Montrer que :

$$r = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{y^{-\gamma} - x^{-\gamma}}{\frac{1}{y} - \frac{1}{x}} \right)$$

Faire l'application numérique.

11. Comparer avec le rendement de Carnot.
12. Pour une automobile la vitesse de rotation du moteur est de 4500 tours par minute. Déterminer la puissance de ce moteur diesel.