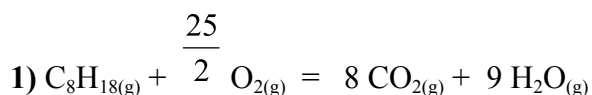


Corrigé de la partie Chimie, proposé par Sylvie HAURAT (PCSI Lycée Clémenceau, Nantes) et Pierre MOREL (PCSI et PC, Lycée A. Briand, St Nazaire)

Problème n°1 - Etude de la combustion isobare du mélange air-carburant



2) En appliquant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(298) = -\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18(g)}) - \frac{25}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 9 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -5910 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

3) Appliquons la 1^{ère} loi de Van't Hoff :

Remarque : l'énoncé ne donne pas la valeur du C_p° du dioxygène gazeux. Néanmoins, au début du problème de physique, il est précisé que tous les gaz sont considérés parfaits, avec un coefficient

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4. \text{ A l'aide de la relation de Mayer } C_p - C_v = R, \text{ on en déduit}$$

$$C_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \text{ ce qui correspond aux } C_p \text{ donnés pour tous les autres gaz intervenant dans la réaction.}$$

Par intégration entre T_B et 298 K, on obtient, les $C_{p,i}^\circ$ étant considérés indépendants de la

$$\text{température : } \Delta_r H^\circ(T_B) = \Delta_r H^\circ(298) + \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ \right) \cdot (T_B - 298) = -5910 \cdot 10^3 + 101,5(673 - 298)$$

soit $\Delta_r H^\circ(T_B) = -5872 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4a) Puisque $\Delta_r H^\circ(T_B) < 0$, la réaction est exothermique. Le système étant considéré globalement adiabatique, la chaleur libérée sert exclusivement à échauffer les gaz de combustion.

4b) Etat initial : $2 \cdot 10^{-4}$ mol d'octane et $4 \cdot 10^{-2}$ mol d'air, soit $8 \cdot 10^{-3}$ mol de O_2 et $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol de N_2 ; O_2 est donc en excès.

Réalisons en bilan de matière en moles :

	$\text{C}_8\text{H}_{18(g)}$	+	$\frac{25}{2} \text{O}_{2(g)}$	=	$8 \text{CO}_{2(g)}$	+	$9 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Etat : initial	$2 \cdot 10^{-4}$		$8 \cdot 10^{-3}$		0		0
quelconque final	$2 \cdot 10^{-4} - \xi$ 0		$8 \cdot 10^{-3} - \frac{25}{2} \xi$ $5,5 \cdot 10^{-3}$		8ξ $1,6 \cdot 10^{-3}$		9ξ $1,8 \cdot 10^{-3}$

4c) Le nombre de moles total initial est $4,02 \cdot 10^{-2}$ mol, le nombre de moles total final est $4,09 \cdot 10^{-2}$ mol, ce qui correspond à une variation de $7 \cdot 10^{-4}$ mol, soit une augmentation d'environ 2%. Il est donc légitime de considérer le nombre total de moles de gaz comme quasi-constant.

4d) La transformation globale étant considérée adiabatique isobare, la variation d'enthalpie est nulle : $\Delta H = 0$. On peut, l'enthalpie étant une fonction d'état, décomposer la transformation réelle en deux transformations fictives :

- Réaction isotherme à $T_B = 673$ K, pour laquelle $\Delta H_1 = \xi \cdot \Delta_r H^\circ(T_B)$

- Echauffement des gaz de combustion ainsi que de O_2 en excès et N_2 , pour laquelle $\Delta H_2 = C_p \cdot (T_C - T_B)$ avec $C_p = n(O_2) \cdot C_p(O_2) + n(CO_2) \cdot C_p(CO_2) + n(H_2O) \cdot C_p(H_2O) + n(N_2) \cdot C_p(N_2)$

Comme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, on en déduit $\xi \cdot \Delta_r H^\circ(T_B) + C_p \cdot (T_C - T_B) = 0$

Après calculs, on obtient $T_C = 1663$ K.

Remarque : cette température est sensiblement différente de celle proposée dans le problème de Physique, où la transformation BC était supposée isochore (le calcul de T_C dans ces conditions isochores avec $\Delta_r U^\circ$ et C_v conduit à $T_C = 2065$ K, ce qui est proche de la valeur donnée).

Problème n°2 - Boire ou conduire... (il faut choisir...)

I - Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

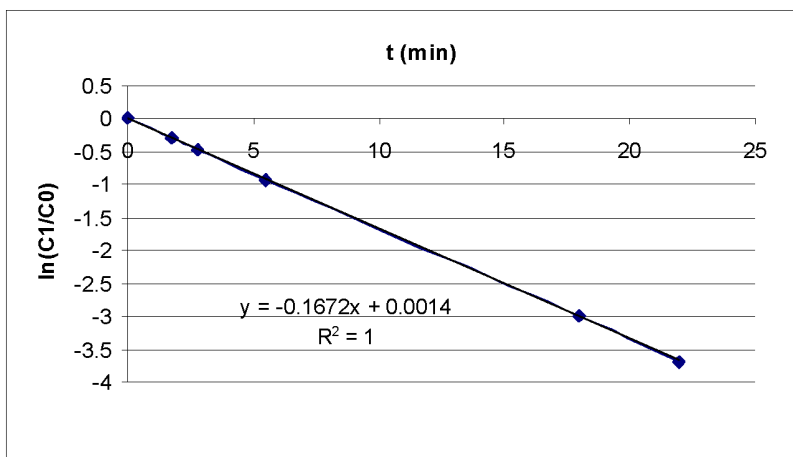
I-1) $v_1 = -\frac{dC_1}{dt}$

Remarque : la question est mal posée, il aurait fallu demander la vitesse volumique de disparition de l'éthanol ; le programme demande que les élèves connaissent la notion de vitesse de disparition

d'un réactif définie comme $-\frac{dn(\text{réactif})}{dt}$. Néanmoins, l'utilisation de concentrations dans les questions suivantes suggérerait une vitesse volumique.

I-2) Loi cinétique d'ordre 1 : $v_1 = -\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1$; par intégration entre l'instant $t = 0$ et un instant t

quelconque, on obtient $\ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 \cdot t$. Le tracé de $\ln \frac{C_1}{C_0}$ en fonction du temps doit donc donner une droite passant par l'origine de pente $-k_1$:



On obtient bien une droite, l'ordre 1 est confirmé.

La pente de la droite donne $-k_1$, soit la constante de vitesse de la réaction $k_1 = 0,17 \text{ min}^{-1}$

I-3 - Calculons le nombre de moles passés dans le sang à $t = 18$ min :

$$n = [C_0 - C_1(18)] \cdot V_1 = n_0 - C_1(18) \cdot \frac{n_0}{C_0}$$

$$\frac{n_0 - C_1(18) \cdot \frac{n_0}{C_0}}{V_2}$$

On en déduit la concentration en éthanol dans le sang à $t = 18 \text{ min}$: $C_2 = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$.

I-4) En négligeant pour l'instant l'oxydation dans le sang, la conservation de la matière implique

que
$$-\frac{dn(\text{éthanol, estomac})}{dt} = \frac{dn(\text{éthanol, sang})}{dt},$$

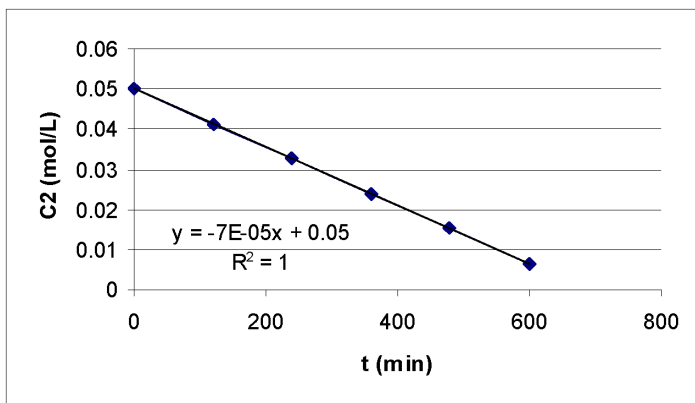
soit
$$-V_1 \frac{d[\text{éthanol, estomac}]}{dt} = V_2 \frac{d[\text{éthanol, sang}]}{dt}$$

Avec les notations de l'énoncé, on obtient : $v = \frac{V_1}{V_2} \cdot v_1$, avec v la vitesse volumique d'apparition de l'éthanol dans le sang.

II - Oxydation de l'alcool dans le sang

II-1) $v_2 = -\frac{dC_2}{dt}$

II-2) Pour une loi cinétique d'ordre 0 : $-\frac{dC_2}{dt} = k_2$. Par intégration entre l'instant $t = 0$ et un instant t quelconque, on obtient : $C_2 = C_{2,0} - k_2 \cdot t$. Le tracé de C_2 en fonction du temps doit donc donner une droite de pente $-k_2$.



On obtient bien une droite, l'ordre 0 est confirmé.

La constante de vitesse vaut $k_2 = 7.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Remarque : le dernier point à 720 min n'est pas tout à fait aligné avec les autres, on n'en a pas tenu compte sur le graphique. Si la loi cinétique d'ordre 0 était suivie jusqu'à la fin, la concentration C_2 s'annulerait théoriquement pour $t = 714 \text{ min}$. Soit l'arrondi du concepteur du sujet est trop important, soit la cinétique d'ordre 0 n'est plus valable vers la fin de la réaction...

III - Boire ou conduire... (il faut choisir...)

III-1) $[C_2H_5OH]_{\text{max, sang}} = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{III-2)} \quad \frac{dC_2}{dt} = v - v_2 = \frac{V_1}{V_2} \cdot v_1 - v_2 = \frac{V_1}{V_2} \cdot k_1 \cdot C_1 - k_2$$

III-3) L'équation précédente donne : $\frac{dC_2}{dt} = \frac{V_1}{V_2} \cdot k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2$. Intégrons entre l'instant

$t = 0$ et un instant t quelconque, on obtient : $C_2 = K - \frac{V_1}{V_2} \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2 \cdot t$.

Comme à $t = 0$, $C_2 = 0$, on en déduit la constante $K = \frac{V_1}{V_2} \cdot C_0$, d'où l'expression donnée dans

l'énoncé : $C_2 = \frac{V_1}{V_2} \cdot C_0 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) - k_2 \cdot t$.

III-4-a) C_2 est maximale quand $\frac{dC_2}{dt} = 0$, soit en reprenant l'expression du début de la question

précédente $\frac{V_1}{V_2} \cdot k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{\max}} = k_2$, soit $t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot V_1 \cdot C_0}{k_2 \cdot V_2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 \cdot n_0}{k_2 \cdot V_2}$ avec n_0 le nombre de moles initial d'éthanol dans l'estomac.

Avec $n_0 = 0,9$ mol, on obtient $t_{\max} = 23$ min.

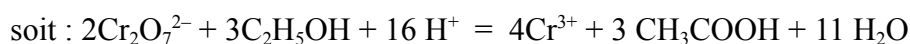
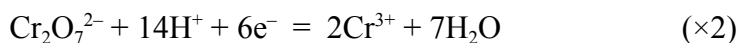
III-4-b) Calculons C_2 pour $t_{\max}$ trouvé précédemment : $C_{2,\max} = 0,0204 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à peu près au double de la concentration admissible. L'homme ne doit pas conduire.

III-4-c) Quand t devient grand, le terme $e^{-k_1 \cdot t}$ devient rapidement négligeable, l'expression de la

concentration C_2 devient alors : $C_2 \approx \frac{V_1}{V_2} \cdot C_0 - k_2 \cdot t$. La pente de la partie linéaire vaut donc $-k_2$. L'homme pourra reprendre sa voiture quand $C_2 = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$; avec l'expression précédente, on trouve un temps correspondant $t = 320$ min.

IV - Contrôle d'alcoolémie

IV-1) D'après les potentiels standard, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'oxydant, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ le réducteur. Ecrivons les demi-équations rédox :



L'ion dichromate étant jaune et l'ion Cr^{3+} vert, le changement de couleur trahit la présence d'éthanol dans l'air expiré.

IV-2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est oxydé en CH_3COOH , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est réduit en Cr^{3+} .

IV-3) $\log K^\circ = \frac{12}{0,06} \left(E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \right) = 228$. La réaction est totale.

IV-4-a) L'air expiré étant 2100 fois moins concentré que le sang, la concentration en éthanol dans l'air expiré vaut $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

IV-4-b) Si l'acide imbibant le dichromate est en excès, le nombre de moles de dichromate nécessaire pour oxyder tout l'éthanol correspond aux proportions stœchiométriques, soit :

$$\frac{1}{2} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{3} n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) ; \text{ donc } m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{2}{3} n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,0 \text{ mg.}$$

IV-5-a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: no(Cr) = +VI

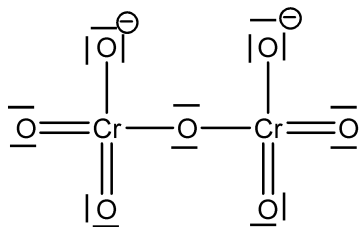
Cr^{3+} : no(Cr) = +III

IV-5-b) En suivant les règles de Klechkowski et Pauli, on obtient :

$_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ donc 6 électrons de valence.

Remarque : la structure réelle est $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, mais ce n'est plus au programme...

IV-5-c)



IV-5-d) En théorie VSEPR, chaque atome de chrome est de type AX_4 , donc une géométrie tétraédrique :

