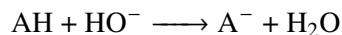


Devoir Libre 6 : Correction

Exercice 1 : Les acides dans le vin [26 pts]

1. [1pt] Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage ne fait apparaître qu'un seul saut de pH. En effet les écarts des pK_a des acides sont inférieurs à 4 donc ils sont dosés simultanément.

2. [2pts] On modélise le vin par un monoacide faible AH de $pK_a = 4,00$, dosé par une base forte HO^- .



La constante d'équilibre de cette réaction vaut

$$K_r = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]\omega} = \frac{[\text{A}^-]h}{[\text{AH}]} \times \frac{1}{\omega h} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4}}{10^{-14}} = 10^{10} > 10^3.$$

La réaction est donc (quasi) totale : elle peut servir de support à un titrage (car elle est aussi rapide).

3. [2,5pts] D'après la figure 1, l'équivalence est atteinte pour $v_e = 10,5 \text{ mL}$ (au voisinage de $\text{pH} = 7$).

À l'équivalence :

$$n_{\text{AH apporté}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé}} \iff C_a V = C_0 V_e$$

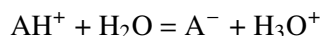
Or 1 mole d'acide AH peut libérer 1 mole d'ions oxonium H_3O^+ donc la quantité n d'ions H_3O^+ libérable par unité de volume est égale à C_a .

$$n = c_A = \frac{C_0 v_e}{V} = \frac{0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,5 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} = 0,105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 105 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$n > 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc le vin est commercialisable.

4. [2,5pts]

On utilise la méthode de la réaction prépondérante. La RPP s'écrit :

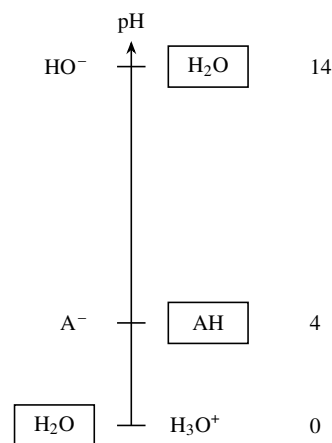


de constante d'équilibre égale à la constante d'acidité $K_a = 10^{-4}$.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]h}{[\text{AH}]} = \frac{h^2}{C_a - h}$$

Or $K_a \ll 1$ (acide peu dissocié) donc $K_a \approx \frac{h^2}{C_a}$ et par suite

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_a) \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(4 + 1) = 2,5.$$



Vérification : $\text{pH} < 4 - 1$ donc l'acide est majoritaire devant sa base conjuguée et les ions hydroxyde produits par l'auto-protolyse de l'eau (réaction secondaire) sont bien minoritaires ($\omega = 10^{-11,5} \text{ mol/L}$).

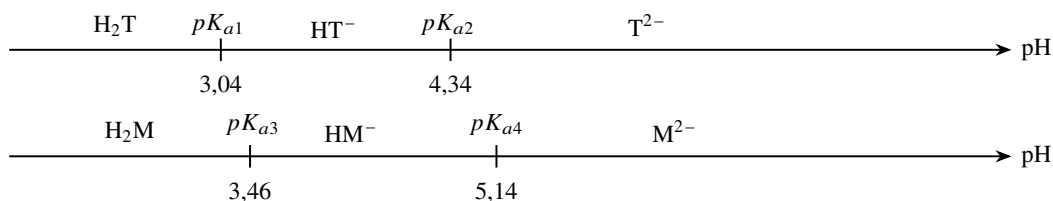
5. [2pts] Si l'on assimile H_2SO_4 à un diacide fort, alors $V = 1 \text{ L}$ de solution contenant m grammes de H_2SO_4 libère $2m/M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ moles d'ions oxonium H_3O^+ qui nécessitent la même quantité d'ions hydroxyde HO^- pour être dosés. Ainsi

$$\frac{2m}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = nV \implies m = \frac{nM(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} ; \quad m = \frac{0,105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 5,14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6. [2pts] Le calcul est le même, seule la masse molaire change.

$$m' = \frac{nM(\text{H}_2\text{T})}{2} ; \quad m = \frac{0,105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 7,88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

7. [2pts]



8. [2+2pts] Pour l'acide tartrique (noté H_2T), les espèces associées sont H_2T , HT^- , T^{2-} donc par conservation de la matière

$$C_T = [H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}] \quad \text{avec} \quad C_T = \frac{c_{m,T}}{M(H_2T)}.$$

Avec $c_{m,T} = 2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ car on néglige la dilution (base forte concentrée) et $M(H_2T) = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$C_T = \frac{2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À $\text{pH} = 3 \approx pK_{a1}$, on a $[H_2T] \approx [HT^-]$ et $[T^{2-}] \ll [HT^-]$, d'où l'approximation

$$[H_2T] \approx [HT^-] \approx \frac{C_T}{2} \approx 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Vérification de l'hypothèse : $K_{a2} = \frac{[T^{2-}]}{[HT^-]} h$ donc

$$[T^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [HT^-]}{h} = \frac{10^{-4,34} \times 7,47 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 3,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [HT^-] \quad \text{donc hypothèse justifiée}$$

9. [2+2pts] De la même façon, par conservation de la matière :

$$C_M = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \quad \text{avec} \quad C_M = \frac{c_{m,M}}{M(H_2M)}.$$

Avec $c_{m,M} = 3,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ car on néglige la dilution (base forte concentrée) et $M(H_2M) = 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$C_M = \frac{3,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

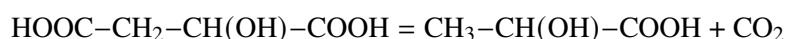
À $\text{pH} = 3 \approx pK_{a3}$, on a $[M^{2-}] \ll [HM^-]$ et $[H_2M]$, d'où l'approximation $C_M \approx [H_2M] + [HM^-]$.

$$K_{a3} = \frac{h[HM^-]}{[H_2M]} = \frac{h(C_M - [H_2M])}{[H_2M]} \implies [H_2M] = \frac{hC_M}{h + K_{a3}} = \frac{10^{-3} \times 0,0231}{10^{-3} + 10^{-3,46}} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2M] = \frac{10^{-3} \times 0,0231}{10^{-3} + 10^{-3,46}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [HM^-] = C_M - [H_2M] = 5,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_{a4} \times [HM^-]}{h} = \frac{10^{-5,14} \times 5,95 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10. [1 pt]



HL est un acide plus faible que H_2M donc l'acidité diminue ce qui améliore les qualités gustatives du vin.

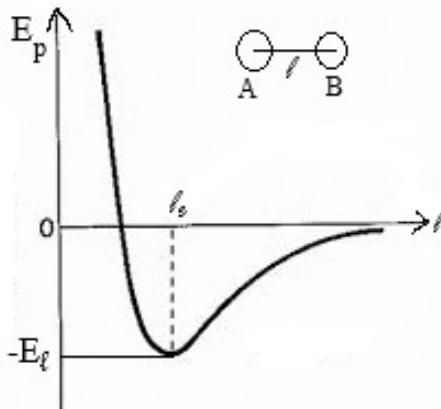
11. [1 pt] Si cette fermentation n'est pas terminée à la mise en bouteille alors la production de CO_2 se poursuit une fois la bouteille fermée puis un équilibre $\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g})$ se forme. À l'ouverture de la bouteille le CO_2 est libéré : l'équilibre se déplace pour produire du CO_2 gazeux ; des bulles se forment et remontent à la surface : le vin pétille.

12. [1pt] Le raisin a une concentration en acide malique égale à $3,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ tandis que le vin étudié a une concentration en cet acide égale à $0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle a chuté de 98 % donc on peut considérer que la fermentation malolactique est finie.

Exercice 2 : La capacité thermique des gaz [25 pts]

1. [2pts] Deux atomes A et B liés par une liaison covalente séparés par une distance ℓ . L'énergie potentielle de la molécule due à la liaison covalente à l'allure suivante. Pour $\ell < \ell_e$ l'interaction est répulsive et attractive pour $\ell > \ell_e$.

Remarque : l'énergie minimale est $-E_\ell$ car il faut fournir l'énergie $E_\ell > 0$ pour éloigner les atomes à l'infini.



2. [1pt] Longueur et énergie typiques d'une liaison covalente : $\ell_e \sim 100 \text{ pm}$ et $E_e \sim \text{qqs centaines kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. [2pts] On fait l'hypothèse que $\ell \sim \ell_e$ d'où

$$E_p(\ell) \simeq E_p(\ell_e) + \left. \frac{dE_p}{d\ell} \right|_{\ell_e} (\ell - \ell_e) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E_p}{d\ell^2} \right|_{\ell_e} (\ell - \ell_e)^2$$

Or $\left. \frac{dE_p}{d\ell} \right|_{\ell_e} = 0$ donc

$$E_p(\ell) \simeq -E_\ell + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E_p}{d\ell^2} \right|_{\ell_e} (\ell - \ell_e)^2$$

On reconnaît une énergie potentielle élastique de constante de raideur $k = \left. \frac{d^2E_p}{d\ell^2} \right|_{\ell_e}$.

4. [1pt] $E_c = \frac{1}{2} m_A \vec{v}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \vec{v}_B^2$.

5. [3pts] L'énergie cinétique de translation d'une molécule d'air de masse m est

$$e_{c,\text{transl}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

où v_x, v_y, v_z sont les composantes cartésiennes du vecteur vitesse du centre de masse de la molécule.

Remarque : le centre de masse est noté G à partir de la question 7 et sa vitesse v_G .

D'après le théorème d'équipartition (une molécule est en équilibre avec le reste du gaz),

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{donc} \quad \langle e_{c,\text{transl}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

De plus

$$\langle e_{c,\text{transl}} \rangle = \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$$

Ainsi

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{m N_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$u = \sqrt{\frac{3 \times 25/3 \times 300}{30 \times 10^{-3}}} = \sqrt{25 \times 10^4} = 5 \times 10^2 = 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

6. [2pts]

$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 - E_\ell + \frac{1}{2}k(\ell - \ell_e)^2 \quad \text{à une constante près.}$$

7. [2pts] Le théorème du centre de masse appliqué à la molécule A-B isolée (pas de force extérieure) dans le référentiel du laboratoire s'écrit :

$$(m_A + m_B) \frac{d\vec{v}_G}{dt} = \vec{0}$$

Par conséquent $\frac{d\vec{v}_G}{dt} = \vec{0}$: le centre de masse G a un mouvement rectiligne uniforme dans le laboratoire.

Le référentiel barycentrique est donc en translation rectiligne uniforme par rapport au référentiel galiléen du laboratoire : il est donc lui-même galiléen.

8. [3pts] On veut montrer que

$$E_m + E_\ell = \frac{1}{2}m\vec{v}_G^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{v}^2 + \frac{1}{2}kr^2$$

En comparant avec le résultat de la question 6 et en posant $r = \ell - \ell_e$ il reste à montrer que :

$$(1) \quad m\vec{v}_G^2 + \mu\vec{v}^2 = m_A v_A^2 + m_B v_B^2$$

En dérivant dans le référentiel du laboratoire la relation de définition de G on obtient :

$$m_A (\vec{v}_A - \vec{v}_G) + m_B (\vec{v}_B - \vec{v}_G) = \vec{0} \quad \text{d'où} \quad \vec{v}_G = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{m_A + m_B}$$

De plus

$$\vec{v} = \frac{d\vec{AB}}{dt} = \vec{v}_B - \vec{v}_A$$

Avec $m = m_A + m_B$ et $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ on vérifie que (1) est vraie.

9. [3pts]

$$\vec{v} = \frac{d(\ell \vec{e}_r)}{dt} = \dot{\ell} \vec{e}_r + \ell \frac{d\vec{e}_r}{dt} \quad \text{donc} \quad \vec{v}^2 = \dot{\ell}^2 + \ell^2 \left(\frac{d\vec{e}_r}{dt} \right)^2$$

La dernière égalité découle du fait que $\vec{e}_r \cdot \frac{d\vec{e}_r}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\vec{e}_r^2}{dt} = 0$ puisque $\vec{e}_r^2 = \vec{e}_r \cdot \vec{e}_r = 1$.

Ainsi

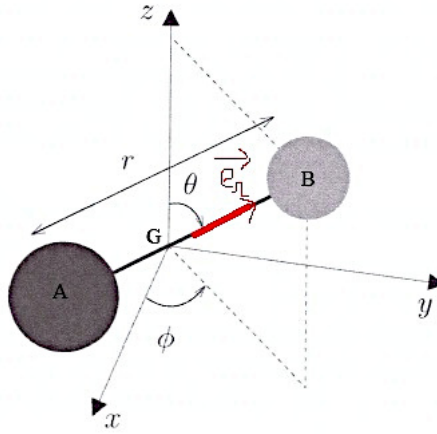
$$E_m = \left[\frac{1}{2}m\vec{v}_G^2 \right] + \left[\frac{1}{2}\mu\ell^2 \left(\frac{d\vec{e}_r}{dt} \right)^2 \right] + \left[\frac{1}{2}\mu\dot{\ell}^2 + \frac{1}{2}k(\ell - \ell_e)^2 - E_\ell \right]$$

- La première énergie entre crochets est l'énergie cinétique de translation. Elle possède 3 termes quadratiques car $v_G^2 = v_{xG}^2 + v_{yG}^2 + v_{zG}^2$.
- Le deuxième est l'énergie cinétique de rotation (ce terme est nul si $\vec{e}_r$ garde une direction fixe donc si la molécule ne tourne pas). On montre que

$$\frac{d\vec{e}_r}{dt} = \dot{\theta} \vec{e}_\theta + \sin \theta \dot{\phi} \vec{e}_\phi \quad \text{donc} \quad \left(\frac{d\vec{e}_r}{dt} \right)^2 = \dot{\theta}^2 + \sin^2(\theta) \dot{\phi}^2$$

donc cette énergie comprend 2 termes quadratiques.

- Enfin le troisième est l'énergie mécanique de vibration (énergie cinétique plus l'énergie potentielle au voisinage de ℓ_e).



10. [1pt] $U = N \langle E_m \rangle$.

11. [1pt] Théorème d'équipartition : chaque terme quadratique indépendant dans l'expression de l'énergie d'un système thermodynamique à l'équilibre à la température T a une valeur moyenne égale à $\frac{1}{2}k_B T$.

12. [2pts] D'après la question 9, E_m possède $3+2+2=7$ termes quadratiques donc $\langle E_m \rangle = -E_\ell + \frac{7}{2}k_B T$.

Ainsi $U = -Ne_\ell + \frac{7}{2}Nk_B T$ avec $N = nN_A$ et $N_A k_B = R$ on obtient l'énergie molaire $U_m = -NE_\ell + \frac{7}{2}RT$, puis la capacité calorifique molaire à volume constant $c_{V,m} = \frac{dU}{dT} = \frac{7}{2}R = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

13. [2pts] On observe que $c_{V,m} = \frac{dU}{dT} = \frac{7}{2}R$ à partir de $T \approx 1000 \text{ K}$ pour Cl_2 et $T \approx 3000 \text{ K}$ pour H_2 . Il faut atteindre une certaine température ($\approx 2 \text{ K}$ et $\approx 200 \text{ K}$ respectivement pour Cl_2 et H_2) pour commencer à exciter les niveaux de rotation, puis une température encore plus élevée ($\approx 1000 \text{ K}$ et $\approx 3000 \text{ K}$) pour exciter aussi les niveaux de vibration de la molécule. Sur le premier palier on observe que l'on a bien $c_{V,m} = \frac{3}{2}R$ (translation : 3 termes quadratiques), sur le deuxième palier $c_{V,m} = \frac{5}{2}R$ (translation+rotation : 5 termes), puis enfin $c_{V,m} = \frac{7}{2}R$ sur le dernier (translation+rotation+vibration : 7 termes).