

**Correction DST n°7**

**Cours : (6 points !) COURS !**

- 1) Expliquer ce qu'est « la valeur en eau » d'un calorimètre
- 2) Expliquer par une rédaction détaillée la méthode des mélanges (*rappelée dans la question 1) de l'exercice de Physique !*)
- 3) Expliquer la différence entre un dosage par étalonnage et un dosage direct par titrage

**Physique**

Dans un calorimètre ( $\mu$  : valeur en eau), on place une masse  $m_1$  d'eau. On attend l'équilibre thermique, puis on relève la température d'équilibre  $\theta_1$ . On introduit une masse  $m_2$  de cuivre sortant d'une étuve thermostatée à la température  $\theta_2$ . On attend l'équilibre thermique, on relève la température d'équilibre  $\theta_f$ .

1) **Méthode des mélanges à bien expliciter**

Soient les deux systèmes  $\Sigma_1$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{calorimètre} \\ m_1 \text{ eau} \end{array} \right.$  à  $\theta_1$        $\Sigma_2$  :  $m_2$  cuivre à  $\theta_2 \Rightarrow$  état final  $S = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$  :  $\theta_f$

*Le tout étant dans un calorimètre  $\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 + \mu) \cdot C_{eau} (\theta_f - \theta_1) = m_2 \cdot C_{Cu} (\theta_2 - \theta_f)$  (1)*

La valeur eau du calorimètre n'étant pas connue, il y a deux modes opératoires possibles :

- **Protocole 1** : faire une étude préalable pour déterminer cette valeur en eau
- **Protocole 2** : faire deux fois l'expérience avec la masse de cuivre mais en modifiant les conditions opératoires

2) Expliquer en quoi consisterait la mise en œuvre du **Protocole 1**

Il suffit d'appliquer la méthode des mélanges en mélangeant deux masses d'eau dans le calorimètre ( $m_2$  d'eau chaude dans  $m_1$ , placé dans le calorimètre) :

Soient les deux systèmes  $\Sigma_1$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{calorimètre} \\ m_1 \text{ eau} \end{array} \right.$  à  $\theta_1$        $\Sigma_2$  :  $m_2$  eau à  $\theta_2 \Rightarrow$  état final  $S = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$  :  $\theta_f$

*Le tout étant dans un calorimètre  $\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 + \mu) \cdot C_{eau} (\theta_f - \theta_1) = m_2 \cdot C_{eau} (\theta_2 - \theta_f)$*

$\Rightarrow \mu = m_2 \frac{(\theta_2 - \theta_f)}{(\theta_f - \theta_1)} - m_1$  (**Rem : méthode –ainsi que celle des mélanges - détaillée dans la feuille de préparation du TP !**)

On décide de mettre en œuvre le Protocole 2 et on a résumé les deux expériences dans le tableau suivant :

	$m_1$ /g	$m_2$ /g	$\theta_1$ . /°C	$\theta_2$ . /°C	$\theta_f$ . /°C
expérience A	125	118	16,5	88,0	20,6
expérience B	100	118	20,0	75,0	23,7

3) Dédurre des données expérimentales  $\mu$  et  $C_{Cu}$  **On commence par faire un raisonnement LITTERAL !**

**le problème ici est que l'on deux inconnues ( $\mu$  et  $C_{Cu}$ ), il faut donc deux équations !**

Il suffit d'écrire la relation (1) respectivement pour les deux expériences :

Expérience A :  $(m_{1A} + \mu) \cdot C_{eau} (\theta_{fA} - \theta_{1A}) = m_2 \cdot C_{Cu} (\theta_{2A} - \theta_{fA})$  (A)

Expérience B :  $(m_{1B} + \mu) \cdot C_{eau} (\theta_{fB} - \theta_{1B}) = m_2 \cdot C_{Cu} (\theta_{2B} - \theta_{fB})$  (B)

**En faisant le rapport**  $\frac{(B)}{(A)}$  (ce qui permet d'éliminer  $C_{Cu}$  !)  $\Rightarrow \frac{(m_{1B} + \mu)}{(m_{1A} + \mu)} \cdot \frac{(\theta_{fB} - \theta_{1B})}{(\theta_{fA} - \theta_{1A})} = \frac{(\theta_{2B} - \theta_{fB})}{(\theta_{2A} - \theta_{fA})}$

AN  $\frac{(m_{1B} + \mu)}{(m_{1A} + \mu)} = \frac{(75 - 23,7)}{(88 - 20,6)} \times \frac{(20,6 - 16,5)}{(23,7 - 20,0)} = 0,8434$  (on garde plus de chiffres que les données pour ce calcul intermédiaire !)

$\Rightarrow \mu = \frac{m_{1A} \times 0,8434 - m_{1B}}{1 - 0,8434} = 34,6$  g que l'on peut arrondir à 35 g vu les incertitudes de cette manipulation

(Rappel dans le TP vous aviez pris  $\mu = 40$  g mais cela dépend des calorimètres)

D'où en remplaçant dans (A) ou (B)  $\Rightarrow C_{Cu} = 380$  J.kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

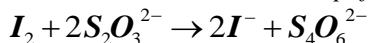
**Rem : La résolution de cette question est un bonus : ceux qui ont posé les équations auront la totalité des points.**

Chimie

Exercice (7 pts)

1. D'après l'équation  $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$  si cette réaction se faisait en sens inverse, une mole de  $ClO^-$  permet de former une mole de  $Cl_2$  donc, **dans un litre de solution**  $n(Cl_2) = n(ClO^-)_{initial}$  et d'après la définition de  $n(Cl_2) = \frac{(\text{°chl})}{V_{0m}}$  on déduit  $C_{berlingot} = \frac{(\text{°chl})}{V_{0m}} = \frac{48}{22,4} = 2,1 \text{ mol.L}^{-1}$

2. a) L'acide acétique sert à acidifier le milieu ; l'équation donnée montre que la réaction doit se faire en milieu acide.  
 b) ...pour ceux qui auraient besoin du tableau descriptif du système :



Départ	$n(I_2)$	$C_{thio} V_E$	
Pendant	$n(I_2) - x$	$C_{thio} V_E - 2x$	
A l'équivalence	$n(I_2) - x_E = 0$	$C_{thio} V_E - 2x_E = 0$	$\Rightarrow$ relation à l'équivalence : $2x n(I_2) = C_{thio} x V_E$

c) d'après l'équation de la première étape :  $ClO^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$   
 une mole de diiode **formée** correspond à une mole d'ions hypochlorite **disparue** donc :

$$n(I_2) = n(ClO^-) \Rightarrow n(ClO^-) = \frac{C_{thio} x V_E}{2}$$

par ailleurs  $C_{hypo} = 4x \frac{n(ClO^-)}{V_{jav}}$  (x 4 car le berlingot a été dilué 4 fois de 250 mL pour préparer une solution de 1L)

$$\text{d'où } C_{hypo} = \frac{2 x C_{thio} x V_E}{V_{jav}}$$

d) AN :  $C_{hypo} = 1,9 \text{ mol.L}^{-1}$  (deux chiffres significatifs comme la moins précise des données :  $V_{jav}$ )  
 e) Ce résultat est inférieur à celui indiqué par l'étiquette (question 1.) car l'eau de javel se décompose progressivement dans l'eau (l'énoncé le dit !)

**Bien comprendre la réponse à la question ci-dessous !**

3. Ce qui différencie les deux données est le nombre de chiffres significatifs :
- la masse d'iodure de potassium n'a pas besoin d'être connue avec précision puisque cette espèce a juste pour objectif de faire réagir tous les ions hypochlorite : **il suffit donc que les ions iodure soient en excès et peu importe leur quantité.**
  - Par contre le volume  $V_E$  doit être connu avec précision (c'est le volume de l'espèce titrante) car sa précision conditionne celle avec laquelle la concentration d'ion hypochlorite est déterminée.