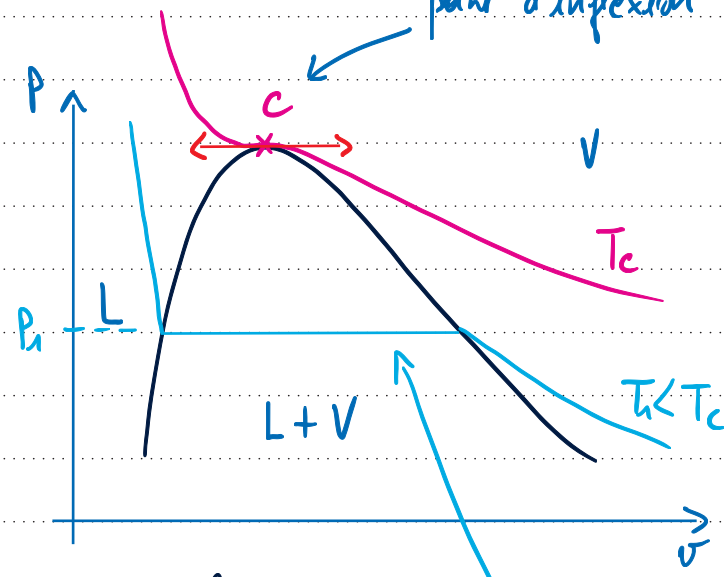
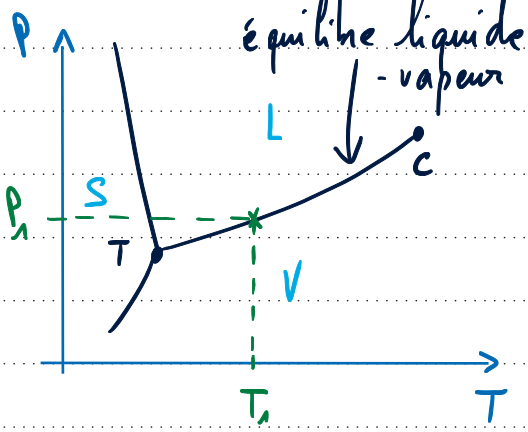
Etude d'un système liquide-vapeur

Partie 1 :

① point d'inflexion

② en C : $\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c, v_c} = 0$ et $\left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{T_c, v_c} = 0$





palier : système diphasé monovariant.

à T fixée, tant qu'il y a coexistence liquide-vapeur, la pression reste fixée.
$P_1 = P_s(T_1)$

③ Titre massique : (Cours)

On note V : le volume total occupé par la masse m d'eau.
V_g et V_l : volumes occupés par l'eau gaz et par l'eau liquide.

$V = V_l + V_g = m_l v_l + m_g v_g$ et $V = m v$

$v = \frac{m_l}{m} v_l + \frac{m_g}{m} v_g$ ($\frac{m_l}{m} = 1-x$, $\frac{m_g}{m} = x$)

$v = (1-x) v_l + x v_g$

$x (v_g - v_l) = v - v_l$

$$x = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

On procède de même avec l'enthalpie (grandeur extensive).

$$x = \frac{h - h_l}{h_g - h_l}$$

④ Enthalpie de vaporisation

$$l_{vap}(T) = \Delta_{vap}h(T) = h_g(T) - h_\ell(T)$$

θ en °C	35	50	100	185	285
l_{vap} en kJ/kg	2410	2390	2250	2000	1510

⑤ Entropie massique de l'eau liquide :

$$s(T) = c\ell \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_0$$

Vaï cours

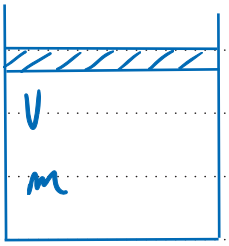
⑥ Variation d'entropie lors d'un changement d'état :

$$\Delta_{vap}s = \frac{\Delta_{vap}h}{T} \qquad \Delta_{vap}s(T) = \frac{l_{vap}(T)}{T}$$

Transformation d'une fraction x liquide → vapeur :

$$\Delta s(T) = x\,\frac{l_{vap}(T)}{T}$$

Partie 2 - Détente adiabatique



⑦ $$s(x,T) = s_0 + c\ell \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + x\,\frac{l_{vap}(T)}{T}$$

⑧ Titre en vapeur $\quad x = \dfrac{v - v_l}{v_g - v_l} \quad$ avec $v = \dfrac{V}{m}$

$v = \dfrac{10.10^{-3}}{10.10^{-3}} \qquad \underline{v = 1\ m^3/kg}$

$x = \dfrac{1 - 1{,}04.10^{-3}}{1{,}7 - 1{,}04.10^{-3}} \qquad x \simeq \dfrac{1}{1{,}7} \qquad \underline{x \simeq 0{,}6}$

($1{,}04.10^{-3} \ll 1$; $1{,}04.10^{-3} \ll 1{,}7$)

⑨ Détente adiabatique réversible

Système Σ = {masse m d'eau}

EI		EF
système diphasé	Transformation adiab. rév →	système diphasé
x $\quad \theta$		x' $\quad \theta'$

On applique le 2nd principe de la thermo au système fermé Σ :

$\Delta S = S_e + S_c$

$S_e = 0$ car la transf. est adiabatique.

$S_c = 0$ car la transf. est réversible.

La transformation est donc isentropique :

$s(x, T) = s(x', T')$

$\star \quad s_0 + c_l \ln\left(\dfrac{T}{T_0}\right) + x \dfrac{l_{vap}(T)}{T} = s_0 + c_l \ln\left(\dfrac{T'}{T_0}\right) + x' \dfrac{l_{vap}(T')}{T'}$

$x' \dfrac{l_{vap}(T')}{T'} = x \dfrac{l_{vap}(T)}{T} + c_l \ln\left(\dfrac{T}{T'}\right)$

$$x' = \frac{T'}{l_{vap}(T')}\left[x\,\frac{l_{vap}(T)}{T} + c\ln\left(\frac{T}{T'}\right)\right]$$

$$x' = \frac{50+273}{2380}\left(0{,}6\times\frac{2250}{373} + 4{,}2\cdot10^{3}\ln\left(\frac{373}{323}\right)\right)$$

$x' = 0{,}57$

(10) On reprend l'expression * avec $x = x' = x''$

$$\cancel{s_0} + c\ln\left(\frac{T}{T_3}\right) + x''\frac{l_{vap}(T)}{T} = \cancel{s_0} + c\ln\left(\frac{T'}{T_3}\right) + x''\frac{l_{vap}(T')}{T'}$$

$$x''\left(\frac{l_{vap}(T)}{T} - \frac{l_{vap}(T')}{T'}\right) = c\ln\left(\frac{T'}{T}\right)$$

$$x'' = \frac{c\ln\left(T/T'\right)TT'}{T'l_{vap}(T) - Tl_{vap}(T')}$$

$x = 0{,}45$

Partie 3 - Cycle de Rankine

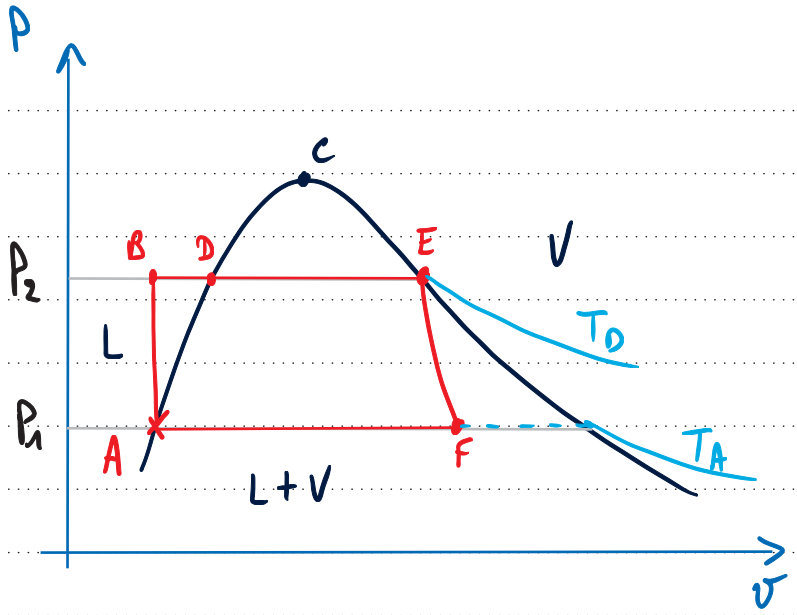
(11) Températures T_A, T_D et T_F =

Liquide saturant en A : $\theta_A = 35°C$ $T_A = 308\,K$.

D : $\theta_D = 285°C$ $T_D = 558\,K$

En F = état diphasé à la pression P_1 $\theta_F = \theta_A$

(12)



(13) A → B : adiab réversible ⇒ isentropique.

$$s(T_A, P_A) = s(T_B, P_B)$$

$$c \ln(T_A) - r \ln P_A + \text{cte} = c \ln(T_B) - r \ln P_B + \text{cte}$$

$$c \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = r \ln(P_B - P_A)$$

et $\Delta T = T_B - T_A \ll T_A$

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = \ln\left(\frac{\Delta T + T_A}{T_A}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_A}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) \simeq \frac{\Delta T}{T_A}$$

$$\boxed{\Delta T = \frac{r}{c} \ln(P_B - P_A)\, T_A}$$

$$\Delta T = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{4,2 \cdot 10^{3}} \times 10^{-3} \times 308 \times (69,2 - 0,056) \cdot 10^{5}$$

$$\Delta T \simeq 4 \times 300 \times 70 \times 10^{-6}$$

$$\Delta T = 8 \cdot 10^{-2}\ K$$

(14) Titre x_F $\quad E \to F$ = isentropique

$$\cancel{s_0} + c \ln\left(\frac{T_D}{T_0}\right) + \overset{=1}{x_E} \frac{l_{vap}(T_D)}{T} = \cancel{s_0} + c \ln\left(\frac{T_A}{T_0}\right) + x_F \frac{l_{vap}(T_A)}{T_A}$$

$$\boxed{x_F = \frac{T_A}{l_{vap}(T_A)} \left[c \ln\left(\frac{T_D}{T_A}\right) + \frac{l_{vap}(T_D)}{T_D} \right]}$$

$$x_F = \frac{h_F - h_\ell(T_A)}{h_g(T_A) - h_\ell(T_A)} \qquad \boxed{h_F = h_\ell(T_A) + x_F\left(h_g(T_A) - h_\ell(T_A)\right)}$$

$$h_F = 1840 \text{ kJ/kg}$$

(15) Transferts thermiques

1er ppe + isobare
syst. fermé + Eq méca EI et EF

Condenseur : $Q_1 = Q_{FA} = \Delta H_{FA}$

$$Q_1 = m_1 (h_A - h_F) \qquad \boxed{Q_1 = m_1 (h_\ell(T_A) - h_F)}$$

$$Q_1 = -1690 \text{ kJ} < 0$$

générateur de vapeur : $Q_2 = Q_{BE} = Q_{BD} + Q_{DE}$

$$\boxed{Q_2 = m_1 c (T_D - T_A) + m_1 l_{vap}(T_D)}$$

$$Q_2 = 2560 \text{ kJ} > 0$$

(16) 1er ppe $\Delta U_{cycle} = 0$

$$\Delta U_{cycle} = W + Q_1 + Q_2$$

$W = -Q_1 - Q_2$ $\quad W = -970\,kJ$

(17) Rendement $\eta = \dfrac{-W}{Q_2}$ $\quad \eta = 38\%$

$\eta_c = 1 - \dfrac{T_A}{T_D}$ $\quad \eta_c = 45\%$

Chauffage d'une habitation

Partie 1 : Chauffage direct

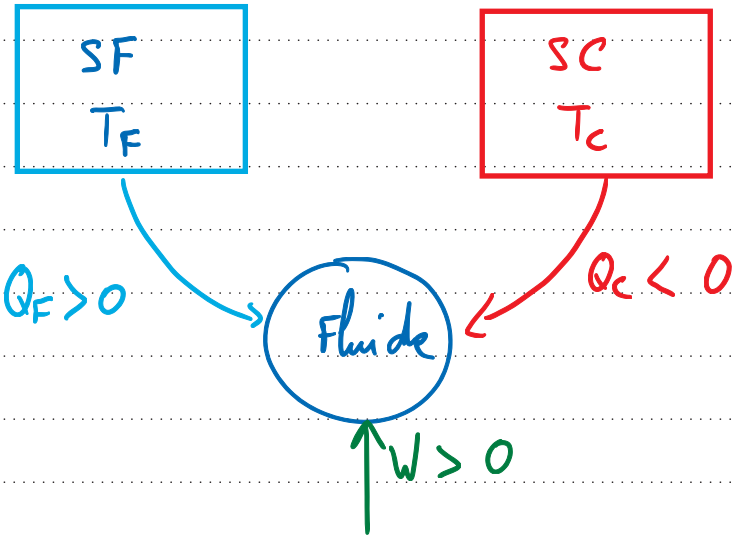
① L'énergie récupérée par la combustion permet de compenser les pertes :

$$m_B \, q_B = P \, \Delta t \qquad \boxed{m_B = \frac{P \, \Delta t}{q_B}} \quad \text{avec } \Delta t = 1\,h$$

$$m_B = \frac{12.10^3 \times 3600}{18 \times 10^6} = \frac{12}{18} \times 3,6 = \frac{2}{3} \times 3,6 \qquad \underline{m_B = 2,4\,kg/h}$$

Partie 2 : Pompe à chaleur

②



③ Efficacité : $e = \dfrac{\text{gain}}{\text{dépense}}$ $\qquad \boxed{e = \dfrac{-Q_C}{W}}$

④ Efficacité de Carnot : $e_C = \dfrac{T_C}{T_C - T_F}$

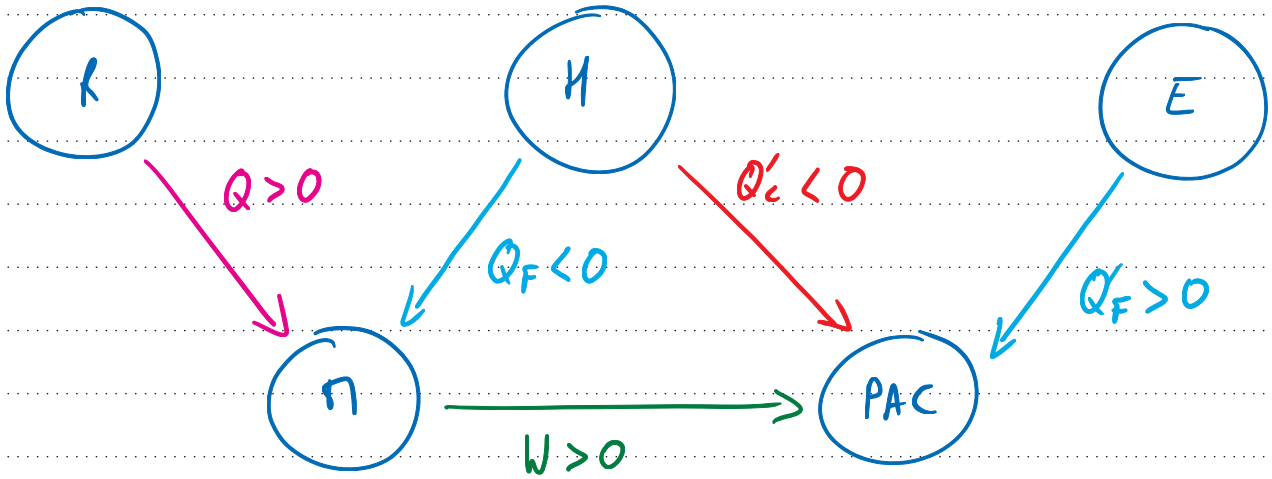
ici $\qquad \boxed{e_C = \dfrac{T_H}{T_H - T_E}} \qquad \underline{e = 14,7}$

⑤ $e_c = \dfrac{P\,\Delta t}{P_e \cdot \Delta t}$ où P_e est la puissance électrique.

$$\boxed{P_e = \frac{P}{e_c}} \qquad P_e = \frac{12}{14,7} \qquad \underline{P_e = 0,8\ kW}$$

Partie 3 : Système plus élaboré

⑥



⑦ Transfert thermique Q_H : $Q_H = -Q_F - Q'_c$

* Moteur = 1ère ppe + cycle au fluide $\Big\}$ $-W + Q + Q_F = 0$ ①

2e ppe : $\dfrac{Q}{T} + \dfrac{Q_F}{T_H} = 0$ (cycle réversible)

$$\boxed{Q_F = -\frac{T_H}{T} Q}$$

* PAC = 1ère ppe + cycle au fluide $\Big\}$ $W + Q'_c + Q'_F = 0$ ②

2e ppe : $\dfrac{Q'_c}{T_H} + \dfrac{Q'_F}{T_E} = 0$ (rév.) $\qquad Q'_F = -\dfrac{T_E}{T_H} Q'_c$

① + ② $\quad Q + Q_F + Q'_c + Q'_F = 0$

$$Q + Q_F + Q'_c - \frac{T_E}{T_H} Q'_c = 0$$

$$Q\left(1 - \frac{T_H}{T}\right) = \left(\frac{T_E}{T_H} - 1\right) Q'_c$$

$$Q'_c = \frac{1 - T_H/T}{T_E/T_H - 1} Q$$

$$Q_H = \left(\frac{T_H}{T} + \frac{T_H(T - T_H)}{T(T_H - T_E)}\right) Q = \frac{T_H}{T} \cdot \frac{T - T_E}{T_H - T_E} Q$$

$$\boxed{Q_H = \frac{T_H}{T} \frac{T - T_E}{T_H - T_E} Q}$$

Rq : on peut retrouver cette expression en exprimant le rendement du moteur et l'efficacité de la PAC.

⑧ $\quad P\Delta t = \frac{T_H}{T} \frac{T - T_E}{T_H - T_E} m'_B q_B$

$$\boxed{m'_B = \frac{T}{T_H} \frac{T_H - T_E}{T - T_E} \frac{P\Delta t}{q_B}} \quad m_B$$

$$\boxed{m'_B = \frac{m_B}{7,5}}$$

Consommation divisée par 8 !

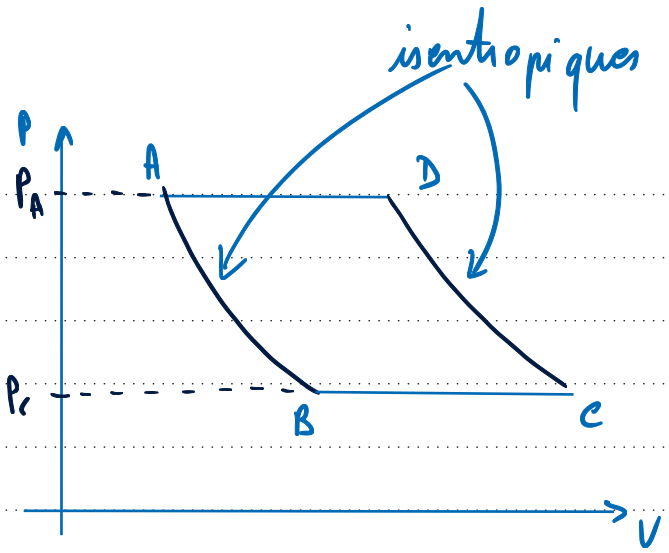
$$m'_B = \frac{573}{293} \times \frac{20}{300} \times m_B$$

$\frac{573}{293} \approx 2$

$\frac{4}{30} = \frac{1}{7,5}$

$$\underline{m'_B = 0,3 \text{ kg/h}}$$

Partie 4 : Etude du cycle de la PAC



⑨

⑩ loi de Laplace (GP + γ = cte + adiab. rév.)

$$P_A^{1-\gamma} T_A^{\gamma} = P_B^{1-\gamma} T_B^{\gamma}$$

$P_B = P_c$

$$T_B = \left(\frac{P_A}{P_c}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_A$$

de même : $$T_D = \left(\frac{P_c}{P_A}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_C$$

⑪ Efficacité $e = \dfrac{-Q_c}{W}$

avec $Q_c = Q_{DA}$ et $Q_f = Q_{BC}$

1er pe + transformation isobare, système {fluide} : $\Delta H_{DA} = Q_{DA}$

2e LJ $\Delta H_{DA} = \dfrac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_A - T_D)$

$$Q_{DA} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_A - T_D)$$ de même $$Q_{BC} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_C - T_B)$$

1er pe sur le cycle $\Delta U_{cycle} = W + Q_{DA} + Q_{BC}$

d'où $e = \dfrac{Q_{DA}}{Q_{BC} + Q_{DA}}$ $\qquad$ $W = \dfrac{T_A - T_D}{T_A - T_D + T_C - T_B}$

$$e = \frac{293 - 527}{293 - 527 + 273 - 152} = \frac{234}{113}$$

$e = 2$ $\qquad$ $e_c = \dfrac{T_H}{T_H - T_E}$ $\qquad$ $e_c = 14,7$

Pour cette PAC $e < e_c$. Le cycle décrit ici est mécaniquement réversible.
Pas thermiquement réversible : les transferts thermiques lors des transformations isobares ne sont pas isothermes.

Dosages pH-métriques

Partie 1 :

① Réactions de titrage :

L'acide chlorhydrique est un acide fort. Il est donc totalement dissocié

$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $\quad K_1 = \frac{1}{K_e}$ $\quad K_1 = 10^{14}$

Concentration C_1

$K_1 \gg 1$

$CH_3COOH + HO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$ $\quad K_2$

Concentration C_2

$$K_2 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$\boxed{K_2 = \frac{K_a}{K_e}}$$

$$K_2 = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} \qquad K_2 = 1,6 \cdot 10^{+9}$$

$K_2 \gg 1$

Les réactions peuvent bien être considérées comme totales.

② On a $K_1 > 10^3 K_2$: il y a bien 2 sauts de pH distincts et indépendants.

On dose d'abord l'acide fort, puis l'acide faible.

$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O$

$C_1 V_0 \quad C_B V_{e1}$

A l'équivalence : $C_1 V_0 = C_B V_{e1}$ $\quad \boxed{C_1 = C_B \frac{V_{e1}}{V_0}}$

On lit $V_{e1} = 10\,mL$ $\quad C_1 = 0{,}1 \frac{10}{25}$ $\quad \underline{C_1 = 4.10^{-2}\,mol/L}$

2e équivalence : $CH_3COOH + HO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$

$C_2 V_0 \quad C_B(V_{e2} - V_{e1}) \quad C_2 V_0$

les OH^- qui peuvent réagir avec CH_3COOH sont ceux qui n'ont pas déjà réagi avec H_3O^+.

$C_2 V_0 = C_B (V_{e2} - V_{e1})$ $\quad \boxed{C_2 = C_B \frac{V_{e2} - V_{e1}}{V_0}}$

on lit $V_{e2} = 27{,}6\,mL$

$C_2 = 0{,}1 \times \frac{17{,}6}{25} = 0{,}7$ $\quad \underline{C_2 = 7.10^{-2}\,mol/L}$

③ $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ $\quad pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

quand $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ $\quad pH = pK_a$

dans ce cas $[CH_3COOH] = \frac{C_2 V_0}{2}$ et $\frac{C_2 V_0}{2} = C_B(V - V_{e1})$

et à l'équivalence $C_2 V_0 = C_B (V_{e2} - V_{e1})$

d'où $V - V_{e1} = \frac{1}{2}(V_{e2} - V_{e1})$

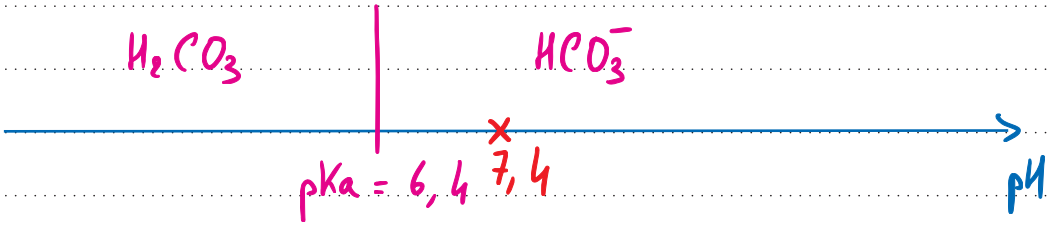
$$\boxed{V = \frac{V_{e1} + V_{e2}}{2}} \qquad V = 19 \text{ mL}$$

Partie 2 : Sang en milieu tamponné :

④ $H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$$

⑤



⑥ pour $pH = 7,4$ $\quad pH = pK_a + 1$

on a alors $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10$

Comme $C_0 = [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

$[HCO_3^-] = 3.10^{-2}$ mol/L

$[H_2CO_3] = 3.10^{-3}$ mol/L

⑦

	HB	+ HCO_3^-	→	H_2CO_3	+ B^-
EI	2.10^{-3}	3.10^{-2}		3.10^{-3}	
EF	/	$2,8.10^{-2}$		5.10^{-3}	2.10^{-3}

d'où $pH = pKa + \log \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$

$pH = pKa + \log \frac{5}{28}$ $\quad$ $pH = 7,1$ incompatible !

⑧ $HB + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + B^-$

	HB	HCO_3^-	H_2CO_3	B^-
	2.10^{-3}	$3,10^{-2}$	3.10^{-3}	/
	/	$2,8.10^{-2}$	$3,10^{-3}$	2.10^{-3}

maintenue constante par la respiration.

$pH = pKa + \log \frac{5}{28}$ $\quad$ $pH = 7,35$ OK !

Etude des pigments utilisés en peinture

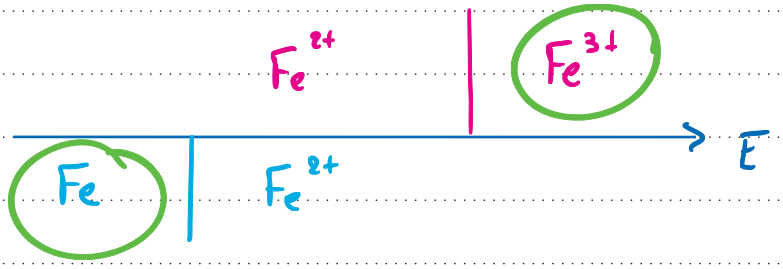
Partie 1 = Pigment bleu

① Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

$E_{pt} = E^\circ_2 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ (0)

$\boxed{E_{pt} = E^\circ_2}$ $\quad E_{pt} = 0{,}77\ V$

② Electrode en fer



Fe^{3+} et Fe ne sont pas compatibles et vont réagir entre eux.

$\Delta no = -1$

$2\,Fe^{3+} + Fe \rightleftharpoons 3\,Fe^{2+}$

$\Delta no = 2$

C_0 $\quad$ métal $\quad$ C_0

$C_0 + \frac{3}{2}C_0 = \frac{5}{2}C_0$

↑ traces.

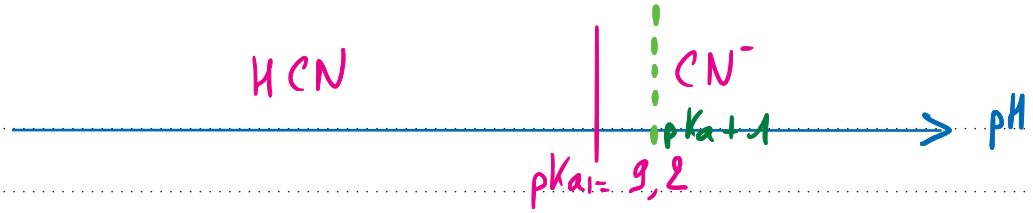
Pour déterminer le potentiel, on utilise le couple Fe^{2+}/Fe

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$ $\quad E_{pt} = E^\circ_1 + \frac{0{,}06}{2} \log [Fe^{2+}]$

$\boxed{E_{pt} = E^\circ_1 + 0{,}03 \log (3C_0)}$ $\quad E_{pt} = 0{,}44 + 0{,}03 \times \log \frac{5}{2}$

$E_{pt} = -0{,}43\ V$

③



si $pH > pKa_1 + 1$ $\quad [HCN] < \dfrac{[CN^-]}{10}$

Potentiel standard

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

$$E = E_3^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

On écrit les réactions de dissociation :

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6\,CN^- \qquad K_{d2} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{Fe(CN)_6^{4-}}$$

$$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} \qquad \frac{1}{K_{d1}} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}$$

En solution les différentes espèces vont coexister - il y a unicité du potentiel

$$E_2 = E_3$$

$$E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_3^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$\frac{K_{d2}}{K_{d1}} \times \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_3^\circ + 0{,}06 \log \left(\frac{K_{d2}}{K_{d1}}\right) + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\boxed{E_3^\circ = E_2^\circ + 0{,}06 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}}} \qquad E_3^\circ = 0{,}35\ V$$

④ Dissociation : $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6\,CN^-$ $\quad K_{d2} \ll 1$

	$Fe(CN)_6^{4-}$	Fe^{2+}	CN^-
	C_0	/	/
	$C_0 - x$	x	$6x$

$= C_0$ Hyp réaction très peu avancée.

$$K_{d2} = \frac{x\,(6x)^6}{C_0}$$

$$\boxed{x = \left(\frac{K_{d2}\,C_0}{6^6}\right)^{1/7}} \qquad x = 11.10^{-6}\ mol/L$$

de plus $M_{CN^-} = 26\ g/mol$ $\qquad m_{CN} = x \times M \times 6$

$[CN^-] = 6x$ $\qquad m_{CN} = 180.10^{-6}\ g/L$

$m_{CN} = 180\ \mu g/L > 1\ \mu g/L$

C'est dangereux !

⑤ On ajoute des Fe^{3+} car $K_{d1} \ll K_{d2}$. Ainsi l'ajout de Fe^{3+} permettra de former plus de complexe et donc de plus diminuer $[CN^-]$.

⑥ $Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-}$ $\qquad \frac{1}{K_{d1}}$

	Fe^{3+}	$6\,CN^-$	$Fe(CN)_6^{3-}$
	C_1	$3C_a$	
	$C_1 - x$	$3C_a - 6x$	x
	$\varepsilon = C_1 - x_f$	C_a	$C_a/3$

on souhaite imposer x_f tel que $3C_a - 6x_f = C_a$

$$x_f = \frac{1}{3}C_a \qquad \frac{1}{K_{d1}} = \frac{C_a/3}{(C_a)^6\,(C_1 - C_a/3)}$$

$$C_1 - C_a/3 = \frac{C_a K_{d1}}{3 C_a^6}$$

$$\boxed{C_1 = \frac{K_{d1}}{3 C_a^5} + C_a/3}$$

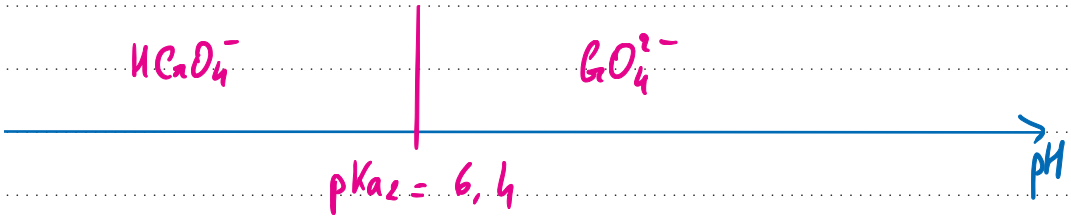
et $C_a = \frac{m}{M_{KN}}$ $\quad C_a = \frac{10^{-6}}{26}$

$C_a = 4 . 10^{-8}$ mol/L

$C_1 = 3,3 . 10^{-6}$ mol/L

Partie 2 = Pigment jaune

⑦



il faut $pH > 6,4$

⑧ Dissolution : $PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$

s $\quad$ s

à pH = 7 on néglige la présence des $HCrO_4^-$

$K_{s2} = s^2$ $\quad s = \sqrt{K_{s2}}$ $\quad s = 3 . 10^{-7}$ mol/L

$m = M_{Pb} \times s$ $\quad m = 6 . 10^{-5}$ g/L > 50 µg/L

↳ c'est dangereux.

⑨ $PbCrO_{4(s)} + MnS_{(s)} \rightarrow PbS_{(s)} + CrO_4^{2-}$ → réagissent quasi-totalement pour former PbS

$$PbCrO_{4(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \quad K_{s2}$$
$$+ \quad MnS \rightleftharpoons Mn^{2+} + S^{2-} \quad K_{s3}$$
$$+ \quad Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons PbS_{(s)} \quad \frac{1}{K_{s4}}$$

$$K = \frac{K_{s2}K_{s3}}{K_{s4}}$$

$K = 10^{52} \gg 1$

Réaction totale, mais comme elle a lieu entre espèces solides elle doit être lente
⇒ naissement dans le temps.

Partie 3 = Pigments blancs

⑩ Ti : $no(Ti) = 0$ ①
Ti^{2+} : $no(Ti) = +2$ ②
$Ti(OH)_3$: $no(Ti) = +3$ ⑤
Ti^{3+} : $no(Ti) = +3$ ④
TiO_2 $no(Ti) = +4$ ⑥
TiO $no(Ti) = +2$ ③
TiO_3 $no(Ti) = 6$ ⑦

⑪ $Ti^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_3 + 3H^+ + e^-$

$$E = E^\circ + 0{,}06 \log \frac{h^3}{[Ti^{2+}]}$$

$$E_f = E^\circ + 0{,}06\, pc - 0{,}18\, pH$$

pente 0,18 V/pH

(12) ZnO et TiO_2 sont stables dans l'eau (zone commune).

(13) pour $pH < 7$ ZnO n'est pas stable et se transforme en Zn^{2+}.

L'acide nitrique dissout les pigments blancs des tableaux qui datent d'avant 1920.

(14) TiO_2 et Zn ne sont pas compatibles et vont réagir.

E_4 $\quad TiO_2 + H_3O^+ + e^- \rightarrow Ti(HO)_{3(s)}$ $\quad) \times 2$

E_5 $\quad Zn + H_2O \rightarrow ZnO + 2H^+ + 2e^-$

$$2\,TiO_2 + Zn + 3H_2O \rightleftarrows 2\,Ti(HO)_{3(s)} + ZnO$$

$E_4 = E_4^\circ + 0{,}06 \log h$

$E_5 = E_5^\circ - \frac{0{,}06}{2} pH$

} On lit les potentiels standard sur les diag. (ordonnée à l'origine.)

$E_5^\circ = -0{,}42\ V$

$$K = 10^{\frac{E_4^\circ - E_5^\circ}{0{,}03}}$$

réaction quasi-totale mais sans doute lente.

Les Experts Miami

Résolution de problème : il est fondamental d'expliquer clairement la démarche.

But : On doit calculer la quantité d'acide puis de vinaigre pour neutraliser la base (et se ramener à un pH = 7).

Vinaigre pour diminuer le pH.
CH_3COOH

Piscine pH = 12
$V = 100\ m^3$

Na^+, HO^-

On estime le volume de la piscine $V = 100\ m^3$

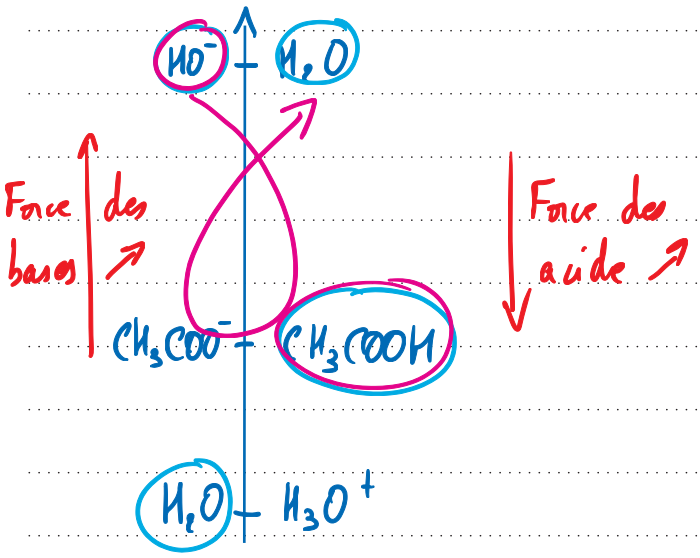
Démarche : on peut permuter ces 2 étapes.

① on doit écrire la réaction de neutralisation puis on va établir la relation entre la quantité de matière en HO^- (n_0) et la quantité de matière en acide éthanoïque n_a.

② on doit estimer la quantité initiale de HO^- dans la piscine n_0.

③ on doit relier n_a à la quantité puis au volume de vinaigre à introduire.

① Bilan des espèces présentes : Les ions Na^+ sont des ions spectateurs



RP : $HO^- + CH_3COOH \rightleftarrows H_2O + CH_3COO^-$

$K = 10^{\Delta pKa}$

avec $\Delta pKa = pKe - pKa$

or $pKe = 14$.

$\Delta pKa = 9,2$ $\quad K = 10^{9,2}$

$K = 1,6 \cdot 10^9 \gg 1$

La réaction est quantitative ($K \gg 1$) - il s'agit bien d'une réaction de neutralisation.

Tableau d'avancement : Hyp : réaction totale

	HO^-	+ CH_3COOH	$\rightleftarrows$	H_2O	+ CH_3COO^-
EI	$n_0 = C_0 V$	$n_a = C_a V_a$		solvant	0
EF	ε	ε		solvant	$n_a - \varepsilon = \varepsilon$

On a alors $n_0 = n_a$ et donc $\boxed{n_a = C_0 V}$

↳ volume de la piscine

concentration initiale en HO^-

② Quantité initiale en HO^- : $pH = 12$

et $pKe = pH + pOH$

d'où $pOH = pKe - pH$ $\quad pOH = 2$

$[HO^-] = C_0$ $\quad \underline{C_0 = 10^{-2}\ mol/L}$

$n_0 = C_0 V$ $\quad n_0 = \cancel{100} \times 10^{-3} \times \cancel{10^{-2}}$ $\quad \underline{n_0 = 10^{-3}\ mol}$

③ Volume de vinaigre :

Le vinaigre contient 8% de sa masse en acide éthanoïque.
on note $\boxed{P = 0,08}$.

Concentration en acide éthanoïque (du vinaigre) :

on suppose que la masse volumique du vinaigre est proche de celle de l'eau :
$\rho = 10^3\ kg/m^3$

$$C_a = \frac{P \times \rho}{M}$$

($P \times \rho$: masse d'acide par unité de volume ; M : masse molaire d'acide)

$$C_a = \frac{0,08 \times 10^3}{60 \times 10^{-3}}$$

$$\underline{C_a = 13 \cdot 10^2\ mol/m^3}$$

$$\underline{C_a = 1,3\ mol/L}$$

Bilan : Volume de Vinaigre :

$$V_a = \frac{n_0}{C_a} \qquad \boxed{V_a = \frac{C_0 V M}{P \times \rho}} \qquad V_a = \frac{10^{-3}}{1,3}$$

$$\underline{V_a = 750\ L}$$

Conclusion : il faut près de 750 L de vinaigre ou encore 190 gallons pour neutraliser la soude.

↳ il y a peu de chance qu'Adam trouve suffisamment d'acide au supermarché !