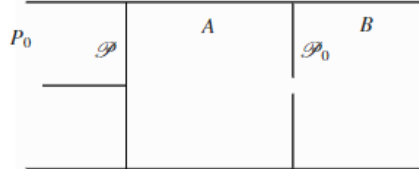


16.13 Mouvement d'un piston par détente dans le vide (d'après ENAC 2007)

Un récipient cylindrique horizontal muni d'un piston mobile \mathcal{P} pouvant coulisser sans frottement le long du cylindre est divisé en deux compartiments A et B par une paroi fixe \mathcal{P}_0 . L'ensemble constitué du cylindre, du piston et des parois est adiabatique. Sur la face externe du piston s'exerce la pression atmosphérique P_0 supposée uniforme et constante. Initialement le compartiment A de volume V_A contient n moles d'un gaz parfait à la pression P_0 et le compartiment B de volume V_B est vide (avec une pression négligeable).



On perce la paroi \mathcal{P}_0 d'un orifice suffisamment petit pour que le piston se déplace infiniment lentement.

1. Calculer la variation d'énergie interne de n moles de gaz parfait dont le rapport des capacités thermiques molaires à pression et à volume constants respectivement c_p et c_v est noté $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ lors d'une évolution d'un état initial P_i, V_i, T_i à un état final P_f, V_f, T_f .
2. Dans un premier temps, on suppose que V_B est suffisamment petit pour que le piston \mathcal{P} n'arrive pas en butée sur \mathcal{P}_0 . Déterminer le volume ΔV balayé par le piston \mathcal{P} lors de l'évolution en fonction de V_A, V_B et V_1 . On notera V_1 le volume final de l'ensemble des deux compartiments. On prendra $\Delta V > 0$.
3. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, calculer V_1 en fonction de V_A, V_B et γ .
4. En déduire la température finale T_1 du gaz en fonction de P_0, n, V_A, V_B, R et γ .
5. Calculer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz lors de cette transformation en fonction de P_0, n, V_A, V_B, R et γ .
6. On suppose maintenant que V_B est suffisamment grand pour que le piston \mathcal{P} arrive en butée sur \mathcal{P}_0 . Déterminer la pression finale P_2 du gaz en fonction de V_A, V_B, γ et P_0 .
7. En déduire la température finale T_2 du gaz en fonction de n, V_A, P_0, R et γ .
8. Calculer la nouvelle variation d'entropie ΔS_2 en fonction de n, V_A, V_B, R et γ .

16.13

1. Le système étant un gaz parfait, il vérifie la première loi de Joule donc $dU = C_V dT$. Or la relation de Mayer donne $C_p - C_V = nR = (\gamma - 1) C_V$ donc

$$\Delta U = \frac{nR(T_f - T_i)}{\gamma - 1} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

2. Le volume initial défini par le piston \mathcal{P} est $V_A + V_B$ et le volume final V_1 donc

$$\Delta V = |V_1 - (V_A + V_B)| = V_A + V_B - V_1$$

puisqu'on choisit de prendre $\Delta V > 0$ et qu'on a une diminution de volume.

3. Le premier principe donne $\Delta U = W + Q = W$ puisque $Q = 0$ du fait des parois adiabatiques. Quant au travail, il vaut $\delta W = -P_{ext} dV = -P_0 dV$ (la pression extérieure est supposée constante) donc par intégration

$$W = -P_0(-\Delta V) = P_0 \Delta V$$

En reportant les expressions obtenues aux deux questions précédentes dans celle du premier principe, on a $\frac{P_0(V_1 - V_A)}{\gamma - 1}$

$= P_0(V_A + V_B - V_1)$ puisque le volume initial occupé par le gaz est V_A et le volume final V_1 . On en déduit $V_1 = V_A + \frac{\gamma - 1}{\gamma} V_B$.

4. En utilisant la loi des gaz parfaits, on a $P_0 V_1 = nRT_1$ donc $T_1 = \frac{P_0}{nR} \left(V_A + \frac{\gamma - 1}{\gamma} V_B \right)$.

5. La première identité thermodynamique s'écrit

$$dU = T dS - P dV$$

En utilisant la relation $dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$ et la loi des gaz parfaits, on peut écrire

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

soit après intégration $\Delta S_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_i} + nR \ln \frac{V_1}{V_A}$. Or $\frac{T_1}{T_i} = \frac{P_f V_1}{P_i V_A} = \frac{V_1}{V_A}$ puisque les états initial et final correspondent à un état d'équilibre mécanique du piston soit $P_f = P_0$ et $P_i = P_0$. Finalement on a

$$\Delta S_1 = nR \left(1 + \frac{1}{\gamma - 1} \right) \ln \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{V_B}{V_A} \right)$$

ou encore

$$\Delta S_1 = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{V_B}{V_A} \right)$$

6. Dans cette deuxième hypothèse, on a $V_1 = V_A$ et $V_f = V_B$. Le premier principe s'écrit toujours $\Delta U = W$ pour les mêmes raisons que pour la première hypothèse.

D'après la première question, on a $\Delta U = \frac{P_2 V_B - P_0 V_A}{\gamma - 1}$.

Quant au travail, il vaut

$$W = -P_0(V_f - V_i) = -P_0(0 - V_A)$$

puisque le volume final défini par le piston \mathcal{P} est V_B .

Finalement le premier principe donne

Ex. 13 Évolutions réversible et irréversible

Un récipient cylindrique fermé par un piston de masse négligeable contient de l'air, supposé être un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$). Les parois et le piston sont parfaitement calorifugés. Dans l'état initial, le volume d'air contenu dans le cylindre est $V = 5 \text{ L}$, la température est ($T = 298 \text{ K}$) et la pression est $p = 1 \text{ bar}$.

1) On comprime l'air contenu dans le récipient de manière adiabatique, quasi statique, jusqu'à la pression $p' = 10 \text{ bar}$. Déterminer le volume V' et la température T' à l'état final.

2) À partir du même état initial qu'à la question précédente, on amène la pression brusquement à la valeur $p'' = p' = 10 \text{ bar}$, en posant une masse M sur le piston. Déterminer le volume V'' et la température T'' à l'état final.

23.8 Vaporisation de l'azote (★★)

On place de l'azote liquide dans un récipient posé sur une balance. On lui apporte du transfert thermique par une résistance parcourue par un courant de $2,95 \text{ A}$ et soumise à une tension de $16,5 \text{ V}$.

On mesure alors l'évolution de la masse de l'azote au cours du temps et on obtient la courbe ci-contre.

1. Analyser cette évolution.
2. Montrer que la mesure de pentes sur la courbe permet de d'accéder à l'enthalpie de vaporisation de l'azote.
3. Calculer cette enthalpie de vaporisation.

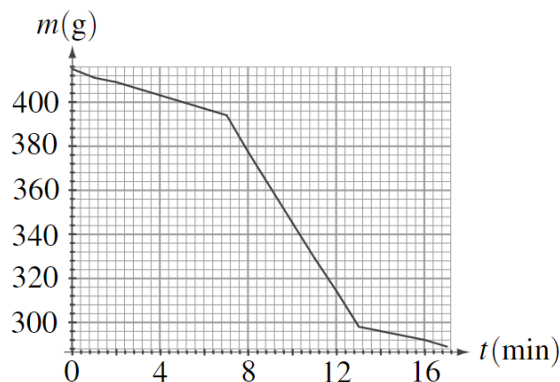
Ex. 14 Calorimétrie

1) Un calorimètre en équilibre thermique contient une masse d'eau $m_1 = 300 \text{ g}$ à la température $\theta_1 = 15^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 250 \text{ g}$ d'eau à la température $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$. La température finale du mélange, lorsque l'équilibre thermique est atteint, est $\theta_f = 64^\circ\text{C}$. Calculer la capacité thermique du calorimètre.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2) Dans le même calorimètre contenant une masse d'eau $m_1 = 300 \text{ g}$ à la température $\theta_1 = 15^\circ\text{C}$, on ajoute maintenant un bloc de cuivre de masse $m_3 = 295 \text{ g}$ préalablement porté à la température $\theta_3 = 80^\circ\text{C}$. La température finale est $\theta_f = 16,7^\circ\text{C}$.

Calculer la capacité thermique du cuivre.



Ex. 16 Équilibre mécanique entre deux gaz

Un récipient parfaitement calorifugé est séparé en deux parties par une cloison mobile, également calorifugée, initialement bloquée. La partie A, de volume initial $V_A = 1 \text{ L}$ contient $0,3 \text{ mole}$ de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) à la température $T_A = 293 \text{ K}$, et la partie B, de volume initial $V_B = 2 \text{ L}$, $0,1 \text{ mole}$ du même gaz parfait diatomique à la température $T_B = T_A$.

1) Déterminer les pressions initiales dans chacun des deux compartiments.

2) On libère la paroi mobile. Calculer la pression finale dans les deux compartiments, les températures finales et les volumes correspondants.

On admettra que les déplacements de la cloison sont quasi statiques.

Ex. 18 Évolutions irréversibles

Un volume d'air $V_1 = 2,00 \text{ L}$ est enfermé dans un cylindre vertical, fermé par un piston de surface $S = 20 \text{ cm}^2$ et de masse négligeable. Le piston peut se déplacer verticalement sans frottement à l'intérieur du cylindre. L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) et se trouve initialement à la température $T_1 = 298,0 \text{ K}$ sous la pression $p_1 = 1,013 \text{ bar}$.

1) On pose sur le piston une masse $M = 1 \text{ kg}$.

Le piston descend brusquement puis se stabilise. La compression, rapide est supposée adiabatique.

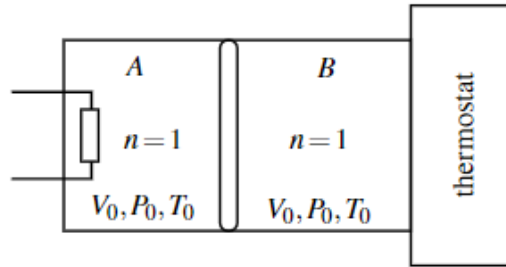
Calculer la pression p_2 , la température T_2 et le volume V_2 du gaz à la fin de cette compression.

2) À la suite d'échanges thermiques à travers les parois du cylindre, le gaz revient lentement à la température $T_3 = T_1$. Déterminer la pression finale p_3 et le volume final V_3 du gaz.

Donnée : l'accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

23.7 Chauffage d'une enceinte (★)

On étudie le système suivant :



On suppose que les enceintes contiennent des gaz parfaits et que l'enceinte A est parfaitement calorifugée. On note $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. On chauffe l'enceinte A jusqu'à la température T_1 par la résistance chauffante. Les transformations seront considérées comme quasistatiques.

1. Déterminer les volumes finaux des deux enceintes ainsi que la pression finale.
2. Calculer la variation d'énergie interne de chacune des enceintes A et B ainsi que celle de l'ensemble $\{A + B\}$.
3. Quelle est la nature de la transformation de l'enceinte B ? En déduire le travail échangé entre les enceintes A et B et le transfert thermique Q_1 échangé entre B et le thermostat.
4. Déterminer le transfert thermique Q_2 fourni par la résistance.

23.7 Chauffage d'une enceinte

1. Dans l'état final, la température de l'enceinte A est T_1 puisqu'on a chauffé cette enceinte et la température de l'enceinte B toujours en contact avec le thermostat est T_0 . Par ailleurs, l'équilibre mécanique se traduit par l'égalité des pressions dans les deux enceintes soit avec l'équation des gaz parfaits $P_f = \frac{RT_1}{V_A} = \frac{RT_0}{V_B}$. On a conservation du volume c'est-à-dire que

les volumes V_A et V_B vérifient $V_A + V_B = 2V_0$. De l'égalité des pressions, on tire $V_B = V_A \frac{T_0}{T_1}$ donc en reportant dans la conservation du volume, on obtient $V_A = \frac{2V_0 T_1}{T_1 + T_0}$ puis $V_B = \frac{2V_0 T_0}{T_1 + T_0}$.

Finalement la pression finale vaut $P_f = \frac{R(T_0 + T_1)}{2V_0}$.

2. Comme les gaz sont parfaits, les variations d'énergie interne ne dépendent que des variations de température. Par conséquent, dans l'enceinte B, la variation d'énergie interne est nulle $\Delta U_B = 0$. Pour l'enceinte A, on a $\Delta U_A = C_v (T_1 - T_0)$.

De la relation de Mayer $C_p - C_v = nR$ et de la définition de γ rappelée dans l'énoncé, on obtient $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et finalement $\Delta U_A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$ (ici $n = 1$ mole). La variation d'énergie interne de l'ensemble s'obtient en appliquant l'extensivité de l'énergie interne soit :

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0).$$

3. L'évolution de l'enceinte B est quasistatique et à température constante : elle est donc isotherme. On en déduit l'expression du travail reçu par l'enceinte B :

$$W = - \int_{V_0}^{V_B} P dV = \int_{V_0}^{V_B} \frac{RT_0}{V} dV = -RT_0 \ln \frac{V_B}{V_0} = RT_0 \ln \frac{T_1 + T_0}{2T_0}.$$

On déduit le transfert thermique Q_1 reçu par l'enceinte B en provenance du thermostat (il n'y a pas d'échange avec l'enceinte A qui est calorifugée) en appliquant le premier principe :

$$\Delta U_B = 0 = Q_1 + W \quad \text{soit} \quad Q_1 = RT_0 \ln \frac{2T_0}{T_0 + T_1}.$$

4. On considère que le gaz de l'enceinte A et la résistance constitue le système calorifugé. L'application du premier principe au gaz de l'enceinte A donne $\Delta U_A = -W + Q_2$ où Q_2 est le transfert thermique fourni par la résistance au gaz de l'enceinte A soit :

$$Q_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) + RT_0 \ln \frac{T_1 + T_0}{2T_0}.$$

Exercice 16

1) Avant tout déplacement du piston :

$$\begin{cases} p_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T_A}{V_A} = \frac{0,3 \times 8,32 \times 293}{1 \cdot 10^{-3}} = 7,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{7,3 \text{ bar}} \\ p_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T_B}{V_B} = \frac{0,1 \times 8,32 \times 293}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{1,2 \text{ bar}}. \end{cases}$$

2)  Pour une évolution adiabatique, quasi statique d'un gaz parfait, on peut utiliser les lois de Laplace.

Chacun des deux gaz évolue de manière adiabatique, quasi statique d'où :

$$\begin{cases} p_A \cdot V_A^\gamma = p_A' \cdot V_A'^\gamma \\ p_B \cdot V_B^\gamma = p_B' \cdot V_B'^\gamma \\ p_A' = p_B' \text{ à l'équilibre mécanique.} \end{cases}$$

En divisant les relations de Laplace membre à membre, il vient :

$$\frac{p_A \cdot V_A^\gamma}{p_B \cdot V_B^\gamma} = \frac{V_A'^\gamma}{V_B'^\gamma}$$

d'où :

$$\frac{V_A'}{V_B'} = \frac{V_A}{V_B} \cdot \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}}.$$

Application numérique : $\frac{V_A'}{V_B'} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{7,3}{1,2} \right)^{\frac{1}{1,3}} = 1,81.$

Comme $V_A' + V_B' = V_A + V_B = 3 \text{ L}$, on déduit : $\begin{cases} V_B' = \mathbf{1,07 \text{ L}} \\ V_A' = \mathbf{1,93 \text{ L}}. \end{cases}$

Il est alors possible de déterminer les pressions :

$$\begin{cases} p_A' = p_A \cdot \frac{V_A^\gamma}{V_A'^\gamma} = 7,3 \cdot 10^5 \times \left(\frac{1}{1,93} \right)^{1,4} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{2,9 \text{ bar}} \\ p_B' = p_B \cdot \frac{V_B^\gamma}{V_B'^\gamma} = 1,2 \cdot 10^5 \times \left(\frac{2}{1,07} \right)^{1,4} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{2,9 \text{ bar}}. \end{cases}$$

 La paroi est immobile, à l'équilibre, à l'état final. Il est normal de vérifier l'égalité des pressions.

On déduit : $\begin{cases} T_A' = \frac{p_A' \cdot V_A'}{n_A \cdot R} = \frac{2,9 \cdot 10^5 \times 1,93 \cdot 10^{-3}}{0,3 \times 8,32} = \mathbf{224 \text{ K}} \\ T_B' = \frac{p_B' \cdot V_B'}{n_B \cdot R} = \frac{2,9 \cdot 10^5 \times 1,07 \cdot 10^{-3}}{0,1 \times 8,32} = \mathbf{373 \text{ K}}. \end{cases}$

Exercice 18

1) L'évolution envisagée est adiabatique, irréversible ; les lois de Laplace ne sont pas applicables.

 Bien vérifier la nature de l'évolution avant d'appliquer ou non les lois de Laplace.

La pression p_2 correspond à un équilibre mécanique d'où :

$$p_2 = p_1 + \frac{M \cdot g}{S} = 1,062 \text{ bar}.$$

 Ne pas oublier la pression exercée par le poids de la masse M.

Le travail reçu par le gaz lors de cette compression peut s'exprimer de deux façons :

$$\begin{cases} W = -p_2 \cdot (V_2 - V_1) \text{ (pression } p_2 \text{ constante appliquée au piston)} \\ W = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} = \Delta U = C_V \cdot (T_2 - T_1) \text{ (premier principe appliqué à une évolution adiabatique)}. \end{cases}$$

De ces deux égalités, on déduit :

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{p_1 \cdot V_1 + (\gamma - 1)p_2 \cdot V_1}{\gamma \cdot p_2} = V_1 \cdot \frac{p_1 + (\gamma - 1)p_2}{\gamma \cdot p_2} \\ V_2 &= 2 \cdot 10^{-3} \times \frac{1,013 \cdot 10^5 + (1,4 - 1) \times 1,062 \cdot 10^5}{1,4 \times 1,062 \cdot 10^5} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{1,93 \text{ L}}. \end{aligned}$$

Finalement : $T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2 \cdot V_2}{p_1 \cdot V_1} = 298 \times \frac{1,062 \times 1,93}{1,013 \times 2,00} = \mathbf{301,7 \text{ K}}.$

2) L'évolution est isobare à la pression p_2 , d'où $p_2 = p_3$.

La température finale étant $T_1 = 298 \text{ K} = T_3$, il vient :

$$V_3 = V_1 \cdot \frac{p_1}{p_3} = \mathbf{1,91 \text{ L}}.$$

Le bilan des échanges thermiques s'écrit :

$$\Delta H = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + C_{cal} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2).$$

On déduit :

$$C_{cal} = \frac{m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2)}{T_1 - T_f}.$$

$$\text{Application numérique : } C_{cal} = \frac{0,300 \times 4185 \times (307 - 288) + 0,250 \times 4185 \times (307 - 333)}{288 - 307}$$

$$C_{cal} = 176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2) Le nouveau bilan thermique s'écrit :

$$\Delta H' = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_1) + C_{cal} \cdot (T_f' - T_1) + m_3 \cdot c_{cu} \cdot (T_f' - T_3) = 0.$$

D'où :

$$c_{cu} = \frac{(m_1 \cdot c_e + C_{cal}) \cdot (T_f' - T_1)}{m_3 \cdot (T_3 - T_f')}.$$

$$\text{Application numérique : } c_{cu} = \frac{(0,300 \times 4185 + 176) \times (289,7 - 288)}{0,295 \times (353 - 289,7)} = 384 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$



Même s'il n'y a pas d'influence sur le résultat dans ce cas, bien exprimer les températures en kelvins.

23.8 Vaporisation de l'azote

1. Dans la première phase, on a évaporation de l'azote ; dans la seconde, on ajoute le chauffage, ce qui accélère le phénomène et dans la troisième phase, on arrête le chauffage et on retrouve la première phase.

2. On estime la puissance de fuite thermique dans la phase 1 ou 3 soit $P_f = \left(\frac{dm}{dt} \right)_0 L_V$. On effectue ensuite le bilan lorsque le chauffage est branché, ce qui permet d'obtenir $P = P_f + UI$.

On en déduit $L_V = \frac{UI}{\left(\frac{dm}{dt} \right) - \left(\frac{dm}{dt} \right)_0}$.

3. Le calcul des pentes donne $\left(\frac{dm}{dt} \right) = -16 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ et $\left(\frac{dm}{dt} \right)_0 = -3 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. On déduit de la relation de la question précédente $L_V = 224 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Ex. 16 Cycle réversible et cycle irréversible

Dans une machine frigorifique dont le fluide est assimilable à un gaz parfait, une mole de fluide parcourant le cycle reçoit un transfert thermique Q_2 (> 0) d'une source froide de température $T_2 = 268$ K, et un transfert thermique Q_1 (< 0) d'une source chaude de température $T_1 = 293$ K.

Le compresseur délivre dans le même temps un travail W .

- 1) On suppose, dans un premier temps, que le cycle comprend les transformations réversibles suivantes :
- une compression adiabatique de T_2 à T_1 ,
 - une compression isotherme à T_1 ,
 - une détente adiabatique de T_1 à T_2 ,
 - une détente isotherme à T_2 .

a) Exprimer W en fonction de Q_1 et des températures. Pourquoi est-il impossible d'abaisser la température de la source froide au zéro absolu ?

b) Définir et calculer l'efficacité ϵ du cycle.

2) En réalité, le cycle comprend les transformations suivantes :

- (1) : une compression adiabatique réversible de T_2 à $T_2' = 330$ K ;
- (2) : un refroidissement isobare de T_2' à T_1 ;
- (3) : une détente adiabatique réversible de T_1 à T_1' ;
- (4) : un échauffement isobare jusqu'à T_2 .

Exprimer l'efficacité ϵ en fonction de T_2 et T_2' et comparer sa valeur à celle du cycle réversible.

Donnée : la capacité calorifique molaire à pression constante du fluide $C_p = 29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour chaque cycle décrit par la machine thermique, on considère que la température des deux corps varie de façon infinitésimale.

a) Calculer la température finale T_f des deux corps en fonction de $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

b) Calculer le travail fourni en fonction de C_p , $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

Ex. 17 Comparaison entre contact direct et machine thermique

On considère deux corps identiques, isolés du milieu extérieur, de capacité calorifique à volume constant commune C et dont les variations d'énergie interne s'expriment sous la forme $dU = C dT$.

1) Les températures initiales des deux corps sont $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$ (avec $T_{1,0} > T_{2,0}$). Ils sont mis en contact thermique, cette opération ayant lieu à volume constant.

a) Exprimer la température finale d'équilibre en fonction de $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

b) Calculer la création d'entropie correspondant à cette opération.

2) On veut maintenant utiliser la différence de température des deux corps précédents pour faire fonctionner un moteur thermique cyclique réversible. Le corps chaud, initialement à la température $T_{1,0}$ constitue alors la source chaude et le corps froid, initialement à $T_{2,0}$ la source froide du système.

18.14 Échauffement d'un fleuve

Les réacteurs nucléaires français à eau pressurisée fournissent une puissance variant entre 900 MW et 1450 MW. On considère donc une centrale nucléaire de puissance $P = 1000$ MW dont on assimilera le fonctionnement à celui d'une machine ditherme. La source chaude est constituée par l'eau qui circule sous pression dans le circuit primaire à une température T_C d'environ 307°C . La source froide est fournie par l'eau d'un fleuve à température $T_F = 17^\circ\text{C}$ et de débit $D_v = 1700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débit moyen du Rhône). L'eau du circuit secondaire en s'échauffant produit de la vapeur qui fait tourner les turbines puis crée de l'énergie électrique grâce à un alternateur.

1. Calculer le rendement η de cette centrale sachant qu'il est égal à deux tiers du rendement de Carnot.
2. On donne la masse volumique de l'eau $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et la capacité thermique de l'eau liquide $c_l = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer l'énergie thermique δQ_C prélevée à la source chaude pendant un temps élémentaire dt (durée d'un cycle) en fonction de η , P et dt et en déduire l'énergie thermique δQ_F cédée à la source froide pendant ce même temps dt en fonction des mêmes paramètres.
3. Exprimer δQ_F en fonction de c_l , ρ , D_m , dt et ΔT (hausse de la température du fleuve entre l'amont et l'aval de la centrale).
4. Calculer l'élévation de température ΔT du fleuve liée à la centrale nucléaire.

4. On en déduit donc des deux valeurs de δQ_F que :

$$\Delta T = \frac{P \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right)}{c_l \rho D_v}$$

On obtient une élévation de température de $\Delta T = 0,28^\circ\text{C}$. Le débit du fleuve est très important pour réguler convenablement le refroidissement.

Exercice 16

- 1) a) Le cycle est un cycle de Carnot d'où $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

Comme $W + Q_1 + Q_2 = 0$, il vient :

$$W = -Q_1 - Q_2 = Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

T_2 s'exprime : $T_2 = -T_1 \cdot \frac{Q_2}{Q_1}$; comme Q_2 est différent de 0, T_2 ne peut tendre que 0 K que si $Q_1 \rightarrow +\infty$, ce qui est impossible.

- b) L'efficacité du cycle est :

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{-\frac{T_2}{T_1} - Q_1}{-Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Rightarrow e = \frac{268}{293 - 268} = 10,72.$$

On retrouve bien entendu l'efficacité de Carnot.

- 2) Le cycle se représente sous la forme :



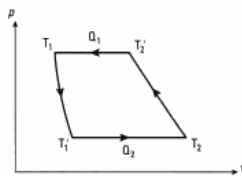
Analyser Q_1 et Q_2 pour déterminer quel transfert thermique est effectivement reçu.

L'efficacité s'exprime toujours par $e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-Q_2 - Q_1}$

avec :

$$\begin{cases} Q_1 = \Delta H_1 = C_p \cdot (T_1 - T_2') < 0 \\ Q_2 = \Delta H_2 = C_p \cdot (T_2 - T_1') > 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow e = \frac{T_2 - T_1'}{(T_2' - T_1) + (T_1' - T_2)}.$$



Utiliser les lois de Laplace pour obtenir l'expression voulue.

Pour les adiabatiques réversibles :

$$\frac{T_1'}{T_1} = \frac{T_2}{T_2'} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

En remplaçant dans l'expression de e :

$$e = \frac{T_2 - T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_2 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 + T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_2} = \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1}$$

$$e = \frac{1}{\frac{T_2'}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_2' - T_2} = \frac{268}{330 - 268} = 4,32.$$

Cette valeur est bien entendu inférieure à l'efficacité de Carnot.

Exercice 17

- 1) a) Soit T_f la température finale. L'ensemble des deux corps est isolé d'où :

$$\Delta U = C \cdot (T_f - T_{1,0}) + C \cdot (T_f - T_{2,0}) = 0.$$

On déduit :

$$T_f = \frac{T_{1,0} + T_{2,0}}{2}.$$

- b) Pour chaque corps, à volume constant, $\delta Q = dU = C \cdot dT$.

D'où, pour l'ensemble des deux corps :

$$\Delta S = \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{C \cdot dT_1}{T_1} + \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{C \cdot dT_2}{T_2} = C \cdot \ln \frac{T_f}{T_{1,0}} + C \cdot \ln \frac{T_f}{T_{2,0}}$$

$$\Delta S = C \cdot \ln \frac{T_f^2}{T_{1,0} \cdot T_{2,0}} = C \cdot \ln \frac{(T_{1,0} + T_{2,0})^2}{4 \cdot T_{1,0} \cdot T_{2,0}} = S_c > 0.$$

La variation d'entropie est égale à l'entropie créée puisque l'ensemble est un système isolé.

- 2) a) Chaque cycle élémentaire étant réversible : $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$ pour le fluide thermique.

δQ_1 est le transfert thermique reçu par le fluide de la part de la source chaude : $\delta Q_1 = -C \cdot dT_1$.

De même, $\delta Q_2 = -C \cdot dT_2$ est le transfert thermique de la part de la source froide.

On déduit : $-C \cdot \frac{dT_1}{T_1} - C \cdot \frac{dT_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} = 0$.

En intégrant : $\int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_{1,0}} + \ln \frac{T_f}{T_{2,0}} = 0$.

Finalement :

$$T_f = \sqrt{T_{1,0} \cdot T_{2,0}}.$$

- b) Le fluide reçoit $Q_1 = -C \cdot (T_f - T_{1,0})$ de la part de la source chaude et $Q_2 = -C \cdot (T_f - T_{2,0})$ de la part de la source froide.

On déduit : $W = -Q_1 - Q_2 = C \cdot (2 \cdot T_f - T_{1,0} - T_{2,0})$.

W est le travail reçu par le fluide thermique, donc le travail fourni demandé est :

$$-C \cdot (2 \sqrt{T_{1,0} \cdot T_{2,0}} - T_{1,0} - T_{2,0}).$$



Bien faire la distinction entre le travail reçu par le fluide (qui apparaît dans les relations de thermodynamique) et le travail fourni : ils diffèrent bien entendu par leur signe.

79. Dosage et utilisation d'une soude carbonatée (*)

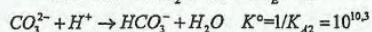
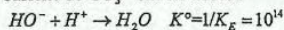
Une soude trop longtemps exposée à l'air peut dissoudre du dioxyde de carbone ($H_2CO_3 = CO_{2(aq)} / HCO_3^-$ $pK_{A1} = 6,4$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} $pK_{A2} = 10,3$). On en dose 20 mL par HCl 0,10 mol.L⁻¹. On repère deux équivalences virage de la phénolphthaléine puis de l'hélianthine pour 19 mL et 20 mL d'acide versé.

- a) Écrire les réactions de dosage. Calculer la concentration de la soude avant carbonatation.
- b) Dans 20 mL de HCl à 0,085 mol.L⁻¹, on verse la soude carbonatée précédente, on détecte deux sauts de pH pour 17 mL et 17,9 mL de soude versé. Écrire les réactions de dosage. Les valeurs numériques sont-elles conformes aux résultats précédents ? Conclure quant à l'utilisation de soude carbonatée pour le dosage d'un acide fort.

79. Dosage et utilisation d'une soude carbonatée (*)

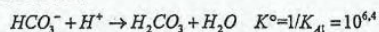
- a) La réaction de carbonatation de la soude est $\text{CO}_2 + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.
Si la soude a une concentration avant carbonatation égale à C_0 , après carbonatation, le milieu contient CO_3^{2-} à la concentration C_1 et HO^- à la concentration $C_2 = C_0 - 2C_1$.

Au virage de la phénolphthaléine ($\text{pH} \approx 9$, domaine de prédominance de HCO_3^-), HO^- et la première basicité de CO_3^{2-} ont été dosés :



À la première équivalence $n_{H^+} = 19 \times 0,1 = n_{\text{HO}^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}} = 20(C_2 + C_1)$.

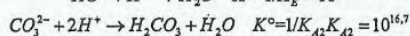
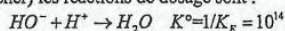
Au virage de l'hélianthine ($\text{pH} \approx 4$, domaine de prédominance de H_2CO_3), HCO_3^- a été dosé selon :



À la deuxième équivalence $n_{H^+} = (20 - 19) \times 0,1 = n_{\text{HCO}_3^-} = 20C_2$

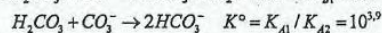
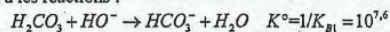
On en déduit $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- b) Dans la première phase du dosage (la soude carbonatée est versée sur HCl qui est en excès dans le bécher) les réactions de dosage sont :



À la première équivalence $n_{H^+} = 20 \times 0,085 = n_{\text{HO}^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} = 17(C_2 + 2C_1) = 17C_0$

Le milieu contient alors le diacide H_2CO_3 . En continuant à ajouter de la soude carbonatée, on a les réactions :



À la deuxième équivalence $n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 17 \times C_1 = n_{\text{HO}^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}} = (17,9 - 17)(C_2 + C_1)$.

On peut doser directement un acide fort par de la soude carbonatée (de composition inconnue) en se plaçant à la première équivalence puisque seule la concentration C_0 de la soude avant carbonatation intervient dans la relation à l'équivalence.

54. Lorsqu'on ajoute une rondelle de citron (ou du jus de citron) à de l'eau de Perrier, on observe une augmentation de l'effervescence. Expliquer.

58. Pourquoi réalise-t-on parfois un épandage de chaux dans les champs au voisinage de zones industrielles ?

59. Le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 1,1, à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 3 et à $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 7. Expliquer.

61. Estimer le pH de l'eau contenue dans un nuage en supposant que seul le dioxyde de carbone est responsable de cette acidité. Le $\text{CO}_{2(g)}$ se dissout dans l'eau selon $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, $K^\circ = 0,037$. H_2CO_3 est un diacide caractérisé par $\text{p}K_{A1} = 6,4$ et $\text{p}K_{A2} = 10,3$. Dans l'atmosphère, la fraction molaire en $\text{CO}_{2(g)}$ vaut 0,03 %.

6 Équilibres acido-basiques

On dissout dans de l'eau distillée une masse $m = 0,25$ g de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ d'un $\text{p}K_{\text{A}}$ égal à $\text{p}K_{\text{A}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = \text{p}K_{\text{A}1} = 4,2$ et un volume $V_0 = 10,0$ mL d'une solution S d'acide formique ($\text{p}K_{\text{A}}(\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-) = \text{p}K_{\text{A}2} = 3,7$), à $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir un volume $V = 100,0$ mL.

1 ■ Tracer un diagramme de prédominance vertical des espèces mises en jeu.

2 ■ Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, calculer sa constante.

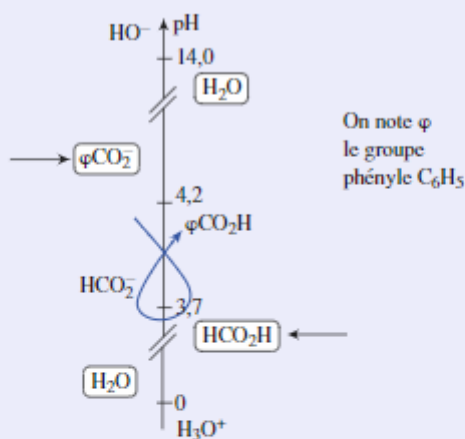
3 ■ Déterminer la composition finale du système ; en déduire une valeur approchée du pH.

4 ■ Comment a-t-on pu préparer un volume $V_{\text{S}} = 1,000$ L de la solution S à partir d'une solution commerciale d'acide formique de densité $d = 1,18$ et comportant 80 % en masse d'acide formique ?

Donnée :

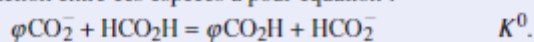
Masse volumique de l'eau : $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

6 Équilibres acido-basiques



2 ■ Les espèces apportées sont l'acide formique, les ions benzoate et sodium et l'eau. On les repère en les encadrant dans le diagramme tracé en 1). On en déduit la nature de l'acide le plus fort apporté, l'acide formique, et de la base la plus forte apportée, l'ion benzoate.

La réaction entre ces espèces a pour équation :

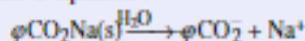


$$K^0 = \frac{[\phi\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{HCO}_2^-]}{[\phi\text{CO}_2^-] \cdot [\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{K_{\text{A}2}}{K_{\text{A}1}} = 10^{(\text{p}K_{\text{A}1} - \text{p}K_{\text{A}2})} = 3,2.$$

Remarque : La règle du γ permet de prévoir $K^0 > 1$ et donc de vérifier en partie la détermination de K^0 .

3 ■ Pour faire un bilan en concentrations, on détermine les concentrations apportées des espèces ci-dessus.

• Lors de la dissolution du benzoate de sodium, il se produit la réaction totale d'équation :



$$\text{D'où } [\varphi\text{CO}_2^-]_{\text{app}} = \frac{n_0(\varphi\text{CO}_2\text{Na})}{V} = \frac{m(\varphi\text{CO}_2\text{Na})}{M(\varphi\text{CO}_2\text{Na}) \cdot V} \\ = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\bullet [\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{app}} = \frac{c \cdot V_0}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

équation	φCO_2^-	+	HCO_2H	=	$\varphi\text{CO}_2\text{H}$	+	HCO_2^-
concentrations (mol.L ⁻¹) : - apportées	1,7.10 ⁻²		1,0.10 ⁻²		0		0
- après R.P.	1,7.10 ⁻² - ξ_V		1,0.10 ⁻² - ξ_V		ξ_V		ξ_V

$$K^0 = \frac{\xi_V}{(1,7 \cdot 10^{-2} - \xi_V) \cdot (1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_V)} = 3,2.$$

Cette égalité conduit à l'équation du second degré :

$$2,16 \xi_V^2 - 8,65 \cdot 10^{-2} \xi_V + 5,49 \cdot 10^{-4} = 0 \quad (6.1)$$

La valeur maximale que peut prendre ξ_V est égale à la concentration apportée en acide formique :

$$\xi_V \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'équation (6.1) admet deux solutions :

$$\begin{cases} \xi_{V1} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \xi_{V2} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{cases}$$

Seule la seconde solution peut être retenue. D'où :

$$[\varphi\text{CO}_2\text{H}] = [\text{HCO}_2^-] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\varphi\text{CO}_2^-] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour tout couple acide-base :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$$

$$\text{d'où : } \left(\frac{[\varphi\text{CO}_2^-]}{[\varphi\text{CO}_2\text{H}]} \right)^{\text{pH}} = \text{p}K_{A1} + \log$$

$$\text{On a aussi : } \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \left(\frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \right).$$

4 ■ Soit c_{com} la concentration molaire de la solution commerciale en acide formique et i_{com} sa concentration massique :

$$c_{\text{com}} = \frac{i_{\text{com}}}{M(\text{HCO}_2\text{H})} = \frac{\mu_{\text{sol}} \cdot p}{M(\text{HCO}_2\text{H})} = \frac{d \cdot \mu_{\text{can}} \cdot p}{M(\text{HCO}_2\text{H})}.$$

La quantité d'acide formique nécessaire à la préparation de la solution S vaut :

$$c \cdot V_s = c_{\text{com}} \cdot V'.$$

$$\text{D'où } V' = \frac{c \cdot V_s}{c_{\text{com}}} = \frac{c \cdot V_s \cdot M(\text{HCO}_2\text{H})}{d \cdot \mu_{\text{can}} \cdot p}, \quad \text{où } p = 0,80 ;$$

$$\text{soit : } V' = 4,9 \text{ mL}.$$

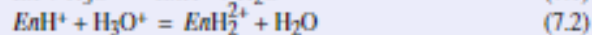
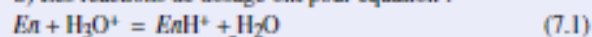
Il faut donc prélever à la pipette graduée 4,9 mL de solution commerciale d'acide formique, les introduire dans une fiole jaugée de 1 L contenant déjà de l'eau distillée (sécurité) pour moitié, homogénéiser et refroidir sous l'eau, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, boucher et homogénéiser.

7 Simulations de dosages de l'éthylènediamine

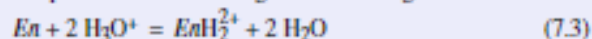
1 ■ a) La corrélation entre la valeur du pH du mélange réactionnel et la nature des espèces majoritaires relatives à l'éthylènediamine permet d'identifier les différentes courbes :

$$\textcircled{1} : \text{pH} ; \textcircled{2} : En ; \textcircled{3} : EnH^+ ; \textcircled{4} : EnH_2^{2+}.$$

b) Les réactions de dosage ont pour équation :



L'équation de la réaction globale de dosage s'écrit :



La méthode des tangentes permet de déterminer l'équivalence globale du dosage : $V_{\text{Eg}} = 12,0 \text{ mL}$.

On en déduit les volumes versés :

$$\bullet \text{ à la première équivalence : } V_{\text{E1}} = \frac{V_{\text{Eg}}}{2} = 6,0 \text{ mL} ;$$

$$\bullet \text{ à la seconde équivalence : } V_{\text{E2}} - V_{\text{E1}} = \frac{V_{\text{Eg}}}{2},$$

$$\text{soit : } V_{\text{E2}} = 12,0 \text{ mL}.$$

À l'équivalence globale du dosage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (7.3) :

$$n_0(En) = \frac{1}{2} n_{\text{Eg}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{qui s'écrit : } c \cdot V_0 = \frac{1}{2} c_A \cdot V_{\text{Eg}},$$

$$\text{d'où : } c = \frac{1}{2} c_A \cdot \frac{V_{\text{Eg}}}{V_0} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) • pH = $\text{p}K_{A2}$ lorsque $[En] = [EnH^+]$, c'est-à-dire lorsque % $En = \% EnH^+$ ce qui correspond à l'intersection des courbes ② et ③ : $\text{p}K_{A2} = 10,0$.

• pH = $\text{p}K_{A1}$ lorsque $[EnH^+] = [EnH_2^{2+}]$, soit :

% $EnH^+ = \% EnH_2^{2+}$, ce qui correspond à l'intersection des courbes ③ et ④ : $\text{p}K_{A1} = 7,0$.

2 ■ a) La corrélation entre la valeur du pH et les espèces majoritaires relatives à l'éthylènediamine conduit aux identifications ci-après :

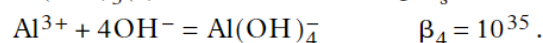
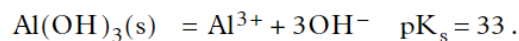
$$\textcircled{1} : \text{pH} ; \textcircled{2} : En ; \textcircled{3} : EnH^+ ; \textcircled{4} : EnH_2^{2+}.$$

Ex. 13 L'hydroxyde d'aluminium est un amphotère

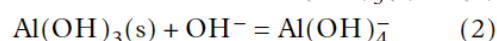
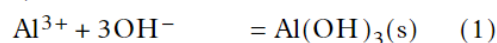
Par addition d'une base forte dans une solution d'ions Al^{3+} , il se forme tout d'abord un précipité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ qui se redissout dans un excès d'ions OH^- en formant l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

On néglige la dilution et le pH est une variable indépendante.

Données :



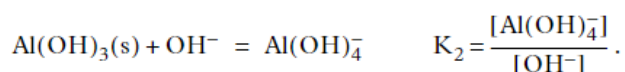
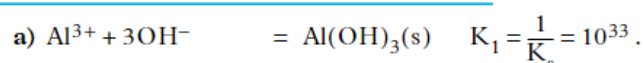
a) Déterminer les constantes des réactions suivantes :



b) Quelles sont les valeurs de pOH de début de précipitation et de fin de précipitation lorsque le pOH d'une solution d'ions Al^{3+} à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ varie de 14 à 1 ?

c) En déduire les domaines de prédominance des ions Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ainsi que le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Exercice 13



$$\text{Or, } \beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} = \frac{K_2}{K_s}. \text{ D'où } K_2 = \beta_4 K_s = 100.$$

b) Début de précipitation à partir d'une solution à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Al^{3+} :

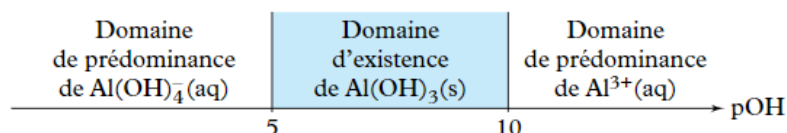
$$10^{-3} [\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}.$$

$$\text{Soit } [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pOH} = 10.$$

$$\text{Disparition du précipité : } [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Soit } [\text{OH}^-] = 10^{-3} K_2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{pOH} = 5.$$

c) Domaine de prédominance de Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ pour $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



Ex. 14 L'hydroxyde de zinc est un amphotère

Par addition de soude, à volume pratiquement constant, dans une solution limpide d'ions Zn^{2+} à la concentration initiale $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on assiste d'abord à la précipitation de l'hydroxyde de zinc II puis à sa redissolution par formation de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

a) Écrire les réactions de formation et de dissolution de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Exprimer la constante pour chaque équilibre et donner la valeur numérique de chaque constante d'équilibre.

b) Déterminer le diagramme de prédominance des ions Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ainsi que le domaine d'existence de l'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ en fonction de pOH, pour une concentration initiale en espèce dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Déterminer les expressions de $\log [\text{Zn}^{2+}]$ et $\log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ en fonction de pOH dans le cas d'une solution saturée.

d) Pour quelle valeur de pOH, la solubilité en Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ est-elle minimale ?

Quelle est la valeur de cette solubilité ?

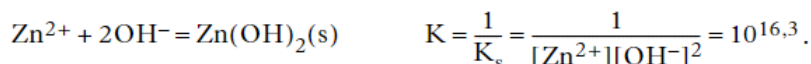
Données :

$$\text{p}K_s[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})] = 16,3.$$

$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad \log \beta_4 = 15,3.$$

Exercice 14

a) Précipitation de l'hydroxyde de zinc :

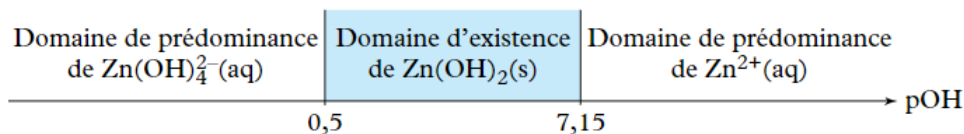


Dissolution du précipité par formation de complexe :



b) À partir d'une solution à $c_i = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Zn^{2+} , le précipité se forme dès que le quotient de réaction $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ atteint K_s ; soit $[\text{OH}^-]^2 = 10^{-14,3} \Rightarrow \text{pOH} = 7,15$.

Le précipité est exactement dissous (il reste un grain pour pouvoir appliquer K_s) quand $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; soit $[\text{OH}^-]^2 = 0,1 \Rightarrow \text{pOH} = 0,50$.



$$c) [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-16,3}}{[\text{OH}^-]^2}.$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 2\text{pOH} - 16,3.$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = K[\text{OH}^-]^2 = 10^{-1}[\text{OH}^-]^2.$$

$$\log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = -1 - 2\text{pOH}.$$

d) La solubilité totale du zinc en présence de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ est égale à :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{10^{-16,3}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{10^{-1}}{[\text{OH}^-]^2}.$$

Cette solubilité est minimale pour une concentration en ions OH^- telle que $\frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = 0 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pOH} = 3,82$.

$$\text{D'où : } s_{\text{mini}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ex. 7 Les sulfatocomplexes des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ donnent avec les ions sulfate SO_4^{2-} des complexes.

À l'aide d'un diagramme de prédominance, dire quels sont les ions à prendre en compte lorsque l'on réalise le mélange initial suivant :

25 mL d'acide sulfurique molaire mélangé à 25 mL d'un mélange équimolaire à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Données : $\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$;

$$\text{pK}_{d1}(\text{FeSO}_4) = 2,3 \text{ pour } \text{Fe}^{2+}.$$

$$\text{pK}'_{d1}(\text{FeSO}_4^+) = 4,15 ;$$

$$\text{pK}'_{d2}(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-) = 1,30 \text{ pour } \text{Fe}^{3+}.$$