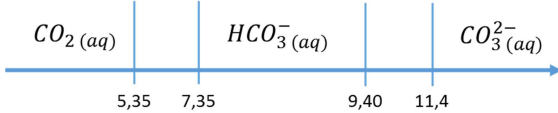
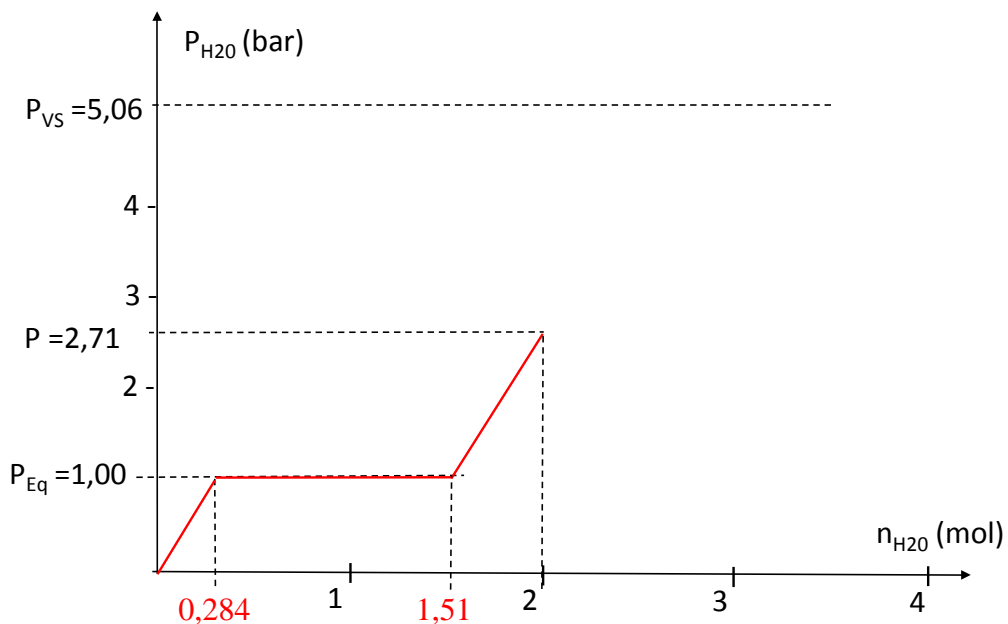


Question	Résultat
Ex. I	Les dangers d'une atmosphère trop riche en CO <sub>2</sub>
1.	$K_S = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]}{C^{O_2}}$
2.	Loi de Hess : $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \times \Delta_r S_T^0$ $\Delta_r H_{298}^0 = -542,8 - 677,1 + 1207,1 = -12,8 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_r S_{298}^0 = -53,1 - 56,9 - 88,7 = -198,7 \text{ J/mol/K}$ $\Delta_r G_T^0 = -12,8 + 298 \times 198,7 \cdot 10^{-3} = 46,4 \text{ kJ/mol}$
3.	$K_S = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}} = e^{\frac{-46,4 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}} = 7,31 \cdot 10^{-9}$ soit $pK_S = 8,14$
4.	écart de 2,5% par rapport à la valeur expérimentale
5.	dans ce cas, $s = \sqrt{K_S} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
6.	L'équilibre R1 de dissolution de CO <sub>2</sub> dans l'eau conduit à une libération d'ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , donc à une acidification, donc à une diminution de pH.
7.	$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2] \cdot C^o} \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-] \cdot C^o}$
8.	$[AH] > 10 \times [A^-] \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 0,1 \Leftrightarrow \frac{K_a \times C^o}{[H_3O^+]} < 0,1 \Leftrightarrow -pK_a + pH < -1$ $\Leftrightarrow pH < pK_a - 1$ De même : $[A^-] > 10 \times [AH] \Leftrightarrow pH > pK_a + 1$ Un facteur 10 sur les concentrations correspond à un écart de $\pm 1$ sur l'échelle des pH, d'où des domaines de prédominance délimités par $pK_{a1} \pm 1$ et $pK_{a2} \pm 1$ : 
9.	$s^2 = [Ca^{2+}]^2 = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}(aq)] + [Ca^{2+}] \times [HCO_3^-(aq)] + [Ca^{2+}] \times [CO_2(aq)]$ $= [Ca^{2+}] \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C^{O_2}} + [Ca^{2+}] \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{K_{a2} \cdot C^o} + [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] =$ $= K_S \cdot C^{O_2} \left( \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C^{O_2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2} \cdot C^o} + 1 \right)$
10.	pH des océans entre 8,1 et 8,3, donc c'est HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) qui est l'espèce prédominante. Dans ce cas, $s^2 \cong [Ca^{2+}] \times [HCO_3^-(aq)] = \frac{K_S \times C^o}{K_{a2}} \times [H_3O^+]$
11.	A pH = 8,2 : $s'^2 = [Ca^{2+}]^2 \cong [Ca^{2+}] \times [HCO_3^-(aq)] = K_S \cdot \frac{[H_3O^+] \cdot C^o}{K_{a2}}$ D'où : $ps' = -\log\left(\frac{s'}{C^o}\right) = -\frac{1}{2} \log(s'^2) + \log(C^o) = \frac{1}{2} pK_S + \frac{1}{2} pH - \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log(C^o)$
12.	A pH = 8,2 : $ps' = \frac{8,35}{2} + \frac{8,2}{2} - \frac{10,4}{2} = 3,075$ soit $s' = 8,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
13.	Si la teneur en CO <sub>2</sub> augmente, le pH va diminuer (cf question 6), ce qui entraîne une augmentation de ps', et donc une augmentation de s' ; les organismes marins calcaires (coquilles de crustacés) vont donc se dissoudre plus facilement dans l'eau, ce qui risque de mettre en péril leur survie.

Question	Résultat
<b>Ex. II</b>	<b>Formation de l'hydroxyde de magnésium</b>
<b>1</b>	$MgO_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Mg(OH)_2_{(s)}$
<b>2</b>	$V = N - r - r' + n - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$ Un seul paramètre intensif détermine tous les autres qui seraient encore manquant. Ainsi, si T est fixée, $P = P_{H_2O}$ est fixée car ces deux paramètres sont liés par la relation : $K_T^0 = \frac{P^0}{P_{H_2O}}$
<b>3</b>	$P_{H_2O} = P_E = 1,00 \text{ bar}$ $P_{VS} = 5,06 \text{ bar}$ $P_{H_2O} < P_{VS}$ donc toute l'eau est à l'état gazeux
<b>4</b>	$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} \cdot RT}{V} = \frac{0,222 \times 8,314 \times (273 + 150)}{10,0 \cdot 10^{-3}} \approx 78\,000 \text{ Pa} \approx 0,78 \text{ bar}$ $P_{H_2O} < P_E$ donc La pression d'équilibre n'est pas atteinte et il ne peut pas se former de $Mg(OH)_2$ car $Q > K^0_{150^\circ C}$
<b>5</b>	Pour que $Mg(OH)_2$ puisse se former il faut au minimum $n_{H_2O, min}$ moles de vapeur d'eau pour que la pression d'équilibre $P_E = P_{H_2O} = 1,00 \text{ bar}$ puisse être atteinte : $n_{H_2O, min} = \frac{P_{H_2O} V}{RT} = \frac{10^5 \times 0,01}{8,314 \times (273 + 150)} = 0,284 \text{ mol}$
<b>6</b>	$n_{MgO, i} = \frac{n_{MgO, i}}{M_{MgO}} = \frac{49,6}{40,3} = 1,23 \text{ mol}$ Pour consommer tout $MgO$ , il faut au minimum $0,284 + 1,23 = 1,51$ moles d'eau
<b>7</b>	Pour $0 \leq n < 0,284 \text{ mol}$ les phases en présence sont: $MgO (s)$ et $H_2O (g)$ et $0 \leq P_{H_2O} < 1 \text{ bar}$  L'équilibre a lieu pour $0,284 \leq n < 1,51 \text{ mol}$ Les phases en présence sont: $MgO, H_2O (g), Mg(OH)_2$ La pression est constante : $P_{H_2O} = P_E = 1,00 \text{ bar}$  Pour $1,51 \leq n < 2 \text{ mol}$ les phases en présence sont: $Mg(OH)_2 (s)$ et $H_2O (g)$ Quand $n = 2 \text{ mol}$ , $P_{H_2O} = \frac{(2 - 1,23) \cdot RT}{V} = \frac{0,77 \times 8,314 \times 423}{10,0 \cdot 10^{-3}} \approx 270\,800 \text{ Pa} \approx 2,71 \text{ bar}$



<p><b>8</b></p>	<p>a) <math>n = 1 \text{ mol}</math> Domaine d'existence de l'équilibre car <math>0,284 \leq n &lt; 1,51</math> (cf question 7)  <math>P_{H_2O} = P_E = 1,00 \text{ bar}</math> ce qui correspond à <math>n_{H_2O} (g) = 0,284 \text{ mol}</math>  l'eau consommée a servi à former l'hydroxyde donc  <math>n_{Mg(OH)_2} = 1 - 0,284 = 0,716 \text{ mol}</math> et <math>n_{MgO} = 1,23 - 0,716 = 0,514 \text{ mol}</math></p> <p>b) <math>n = 2 \text{ mol}</math> 1,23 mol de <math>Mg(OH)_2</math> et 0,77 mol d'<math>H_2O</math></p>
<p><b>9</b></p>	<p>Au-delà de <math>n = 1,51</math> moles d'eau ajoutées, il n'y a plus de <math>MgO</math> dans le réacteur.  Pour atteindre la pression de vapeur saturante de l'eau <math>P_{VS} = 5,06 \text{ bar}</math> à <math>\theta = 150^\circ\text{C}</math>, et il faut que  <math>n'_{min} = \frac{P_{vs}V}{RT} + 1,23 = \frac{5,06 \times 10^5 \times 0,01}{8,314 \times 423} + 1,23 = 1,439 + 1,23 = 2,67 \text{ mol}</math>  On observe l'apparition d'eau liquide pour <math>n \geq 2,67 \text{ mol}</math></p>
<p><b>10</b></p>	