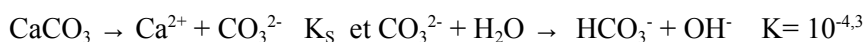


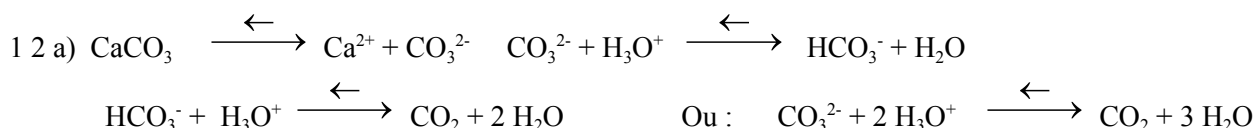
ESIM 2000 MP II**Calcaire et chaux**

1.1 Le carbonate de calcium se décompose en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} puis HCO_3^-



La solubilité dans l'eau pure est : $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ d'où $s = K_s/s + (KK_s/s)^{1/2}$ soit
 $s^2 = K_s + (sKK_s)^{1/2}$
 soit $s \approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

En milieu basique ($\text{pH} > 11$), on peut admettre que $s^2 = K_s$ soit $s = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



CO_2 se dégage si la quantité produite excède 0,04 mole par litre de solution.

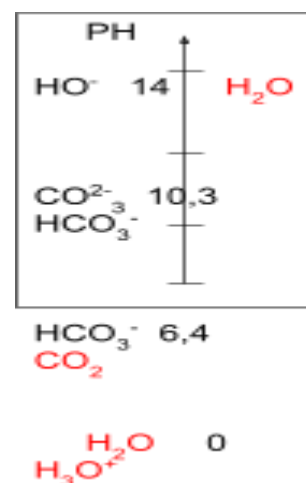
1 2b) 2,5 gramme $\rightarrow$ 0,025 mole. Si tout le calcaire est dissout : $[\text{Ca}^{2+}] = 0,25 \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] < 10^{-7,7}$

Ecrivons la réaction acidobasique considérée comme totale puisque l'acide H^+ est en excès :

	$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$		
concent. initiales	0,25	1	0
équilibre :	$\square 0$	0,50	0,25

L'équation chimique qui fixe les concentrations est d'après le diagramme ci contre :

	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
CF	0,04	x	0,5+x



Avec $K = 10^{-6,4} = x \cdot (x+0,5)/0,04$ soit $x = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{CO}_2] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. Il s'est dégagé 0,021 mole de CO_2

$\text{pH} = -\log(0,5) = 0,3$; La concentration en CO_3^{2-} est négligeable $\approx 3,2 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$.

1 3 a) Comme précédemment , le diagramme montre que la réaction prépondérante est :



Con. Finale c

h 000000000h

$$h = [\text{HCO}_3^-] \bullet \square \text{ } ^{85} \text{ mole.L}^{-1} \quad \text{et} \quad 10^{-6,4} = \frac{h^2}{c} \Rightarrow [\text{CO}_2] = 10^{-3,6} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole.L}^{-1}.$$

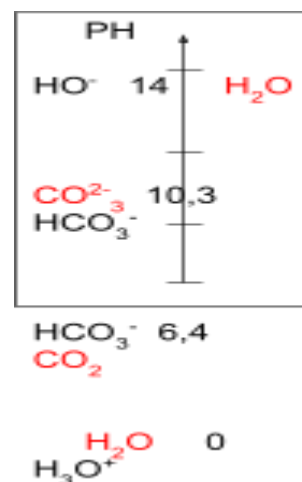
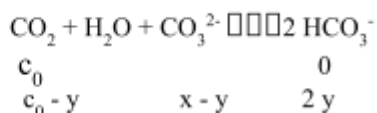
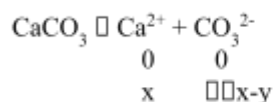
1 4 a) Le carbonate est en excès : $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\leftarrow} \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

Le diagramme ci-contre montre que la réaction suivante est très favorisée thermodynamiquement :



Ces deux transformations chimiques ne font pas intervenir des ions HO^- et H^+ ; On peut donc les négliger car compte tenu du $\text{pH} = 7,4$ leurs concentrations restent faibles devant celle de HCO_3^- .

1.4b)



$$[\text{CO}_3^{2-}] = x-y \quad [\text{CO}_2] = c_0 - y$$

1 4 c) Dans l'état final : $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] \Rightarrow [\text{CO}_2] = \frac{1}{10} [\text{HCO}_3^-]$

soit : $[\text{CO}_2] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

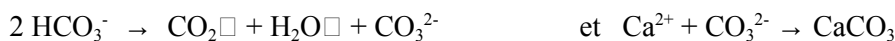
$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ soit $\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \text{HCO}_3^- \cdot 10^{-2,9} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

$y = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $x \approx y$

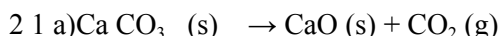
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] < K_s$: Les valeurs sont compatibles avec une solution non saturée en CaCO_3 .

1 4 d) Pendant l'évaporation :



$1,0 \cdot 10^{-3}$ mole de Calcium donnent $1,0 \cdot 10^{-3}$ mole de calcaire, soit une masse de 0,1g.



L'air est inerte ; à volume constant sa quantité n'a pas d'influence sur les activités des produits et réactifs (dans l'hypothèse gaz parfaits). L'affinité de la réaction chimique $A = RT \ln K/Q$ ($Q = n_{\text{CO}_2} \cdot RT / VP_0$) ne dépend pas de la quantité d'air contenue dans le récipient.

$$2 \text{ 1 b) } \Delta_f H^\circ = 179 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ = 179 \cdot 925 \cdot 10^{-3} = 163,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f S^\circ = 164 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_f S^\circ = 164 \cdot 17 \ln \frac{1223}{298} = 140 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f G^\circ = 163,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f G^\circ = 163,3 \cdot 1223 \cdot 140 \cdot 10^{-3} = -7,9 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$2 \text{ 1 c) } \ln K = - \Delta_r G^\circ / RT \Rightarrow K = 2,18$$

A l'équilibre : $K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$ soit $P_{\text{CO}_2}(\text{équilibre}) = 2,18 \text{ bar}$; soit $n_{\text{CO}_2}(\text{équilibre}) = 2,1 \text{ moles}$

CaCO ₃		CaO	CO ₂
Initial	final	final	final
en			
mole			
10	7,9	2.1	2.1

Marc Menetrier . GThomassier si remarques ou corrections les envoyer à gthomass@club-internet.fr

5	2.9	2.1	2.1
1	0	1	1

Marc Menetrier . GThomassier si remarques ou corrections les envoyer à gthomass@club-internet.fr

2 2 a) L'équilibre est monovariant ; la pression étant inférieure à la pression d'équilibre, l'affinité est toujours positive, et la réaction se poursuit totalement jusqu'à disparition du calcaire.

2 2 b) 1 tonne de CaO $\rightarrow$ $1,79 \cdot 10^4$ moles donc **786 kg de CO₂ produit.**

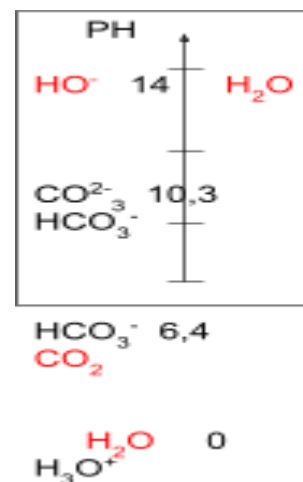
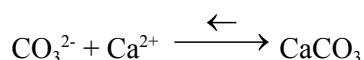
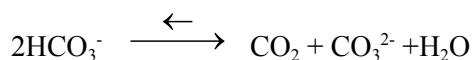
Pour une mole : $\Delta H_{\text{mini}} = \Delta_f H(298) = 179 \text{ kJ}$ si on suppose que le CO₂ est finalement évacué à la température ambiante

Pour une tonne de CaO : **$3,2 \cdot 10^9$ Joules**

3 1) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ La quantité introduite (10^{-2} mole) est inférieure à la limite de solubilité : il n'apparaît pas de précipité : $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ **$\text{pH} = 12,3$**

3 2 a) Précipité de CaCO₃

3 2 b) $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \xrightarrow{\leftarrow} \text{HCO}_3^-$ c'est la réaction prépondérante
CO₂ est en excès donc les réactions suivantes se produisent

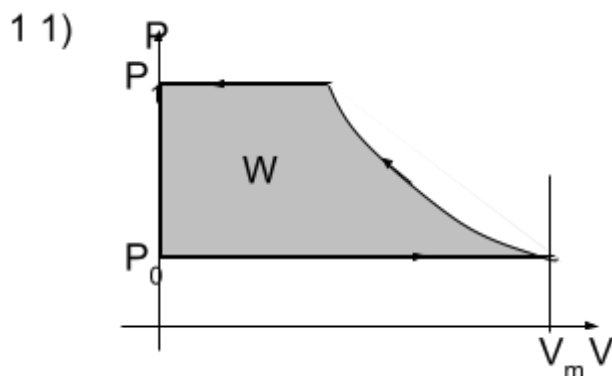


3 2 c) A l'apparition du précipité : $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2}$ donc $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-6,3} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Si on suppose que le pH n'a pratiquement pas varié : $[\text{CO}_2] \approx 0$ et $[\text{HCO}_3^-] \approx 0$

Il a donc fallu dissoudre $5 \cdot 10^{-7}$ mole de CO₂. On vérifie aussi que la quantité de OH⁻ consommé est $\lll 0,01$ mole.

Conclusion : l'eau de chaux est un détecteur assez sensible de CO₂.

Moteur à air comprimé

1 2 a) $\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}$ soit $\frac{k-1}{k} = \frac{\ln \frac{391}{290}}{\ln 6} = 0,1668 \Rightarrow k = 1,20$

1 2 b) $W(\text{moteur sur un cycle}) = -\oint (p - p_0) dV = -\oint (pdV) = \oint V dp$

L'aire de ce cycle est égal au travail moteur : $W = \int_{p_0}^{p_1} V dp$

Or $p \cdot V^k = p_0 \cdot V_0^k$

$W_{\text{moteur}} = \int_{p_0}^{p_1} V dp$ avec $V(P) = f(P) = V_0 P_0^{\frac{1}{k}} P^{-\frac{1}{k}}$

$W_{\text{moteur}} = \frac{k}{k-1} (p_1 V_1 - p_0 V_0) = \frac{k}{k-1} n R (T_1 - T_0)$ soit $W_{\text{moteur}} = 5,04 \text{ kJ}$

1 2 c) Bilan d'énergie pour le système constitué par la mole d'air refoulé au cours d'un cycle :

$\Delta U = W_{\text{moteur}} + Q + W_{\text{pression}} = W_{\text{moteur}} + Q + P_{\text{entrée}} V_{\text{entrée}} - P_{\text{sortie}} V_{\text{sortie}}$ donc : $\Delta H = Q + W_{\text{moteur}}$

On peut également utiliser le bilan d'énergie sur les écoulements

$\Delta H = n C_{p, \text{molaire}} (T_1 - T_0) = W_{\text{moteur}} + Q$ soit $Q = -2,10 \text{ kJ}$

1 3) 1 mole $\rightarrow$ 29 g. 1 kg $\rightarrow$ 174 kJ 1 seconde $\rightarrow$ 2,26 kJ soit une puissance de **2,26 kW**

2 1) Si D_m n'était pas uniforme, il y aurait accumulation de matière dans une partie du tuyau, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse du régime permanent.

2 2) $dH = D_m c_p dt [T(x_B) - T(x_A)]$;

$dH = \dot{Q}$ (P uniforme $\Rightarrow$ pas de viscosité ; écoulement permanent sans travail $\Rightarrow \dot{H} = Q$)

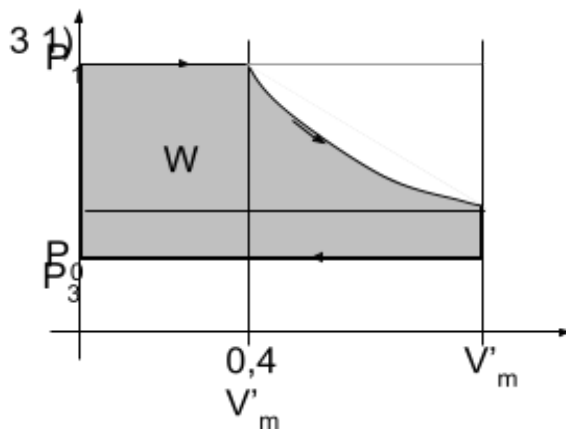
$\Rightarrow P_{th AB} = D_m c_p [T(x_B) - T(x_A)]$

2 3) $D_m c_p \frac{dT}{dx} dx = \dot{Q} [T(x) - T_0]$

Marc Menetrier . GThomassier si remarques ou corrections les envoyer à gthomass@club-internet.fr

$$2.4) T(x) = T_0 + (T_1 - T_0) \exp\left(-\sqrt{\frac{g}{D_m c_p}} x\right) \quad \text{avec} \quad \sqrt{\frac{g}{D_m c_p}} = \frac{1}{L} \ln \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}$$

soit $g = 0,79 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.



3.2) Détente isentropique : $T V^{\gamma} = C^{\text{te}}$ d'où $T_3 = T_2 0,4^{0,4}$ $T_3 = 222 \text{ K}$

$$P_3 V_m^{\gamma} = P_1 (0,4 V_m)^{\gamma} \quad P_3 = P_1 0,4^{\gamma} \quad P_3 = 1,66 \text{ bar}$$

A la fin de l'admission : $n = 0,4 V'_m P_1 / (R T_2) = P_3 V'_m / R T_3 = 0,09 \text{ mol}$ soit $0,00262 \text{ kg d'air}$, soit un débit : $D_m = 0,013 \text{ kg.s}^{-1}$.

Travail W_M fourni à la machine

$$W_{\text{admission}} = 0,4 P_1 V'_m = 240 \text{ J.}$$

$$W_{\text{détente}} = n C_{v \text{ mol}} (T_2 - T_3) = \frac{0,4 V'_m P_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right) = 184 \text{ J}$$

$$W_{\text{refoulement}} = -100 \text{ J} \quad \text{d'où} \quad W_{\text{machine}} = 324 \text{ J pour un cycle, soit } P_{\text{machine}} = 1,62 \text{ kW}$$

On peut utiliser aussi $W(\text{gaz sur un cycle}) = -\oint (p - p_0) dV = -\oint (p dV) = \oint V dp$

$$W_M = \int_{P_3}^{P_1} V dp + V_m (P_0 - P_3) = (\gamma/(1-\gamma)) [P_3 V'_m - P_1 0,4 V_m] + V'_m (P_0 - P_3) \quad \text{avec } P_3 = \gamma 0,4^{\gamma}$$

$$W_M = -324 \text{ J} \quad \text{d'où} \quad W_{\text{machine}} = 324 \text{ J}$$

$$3.3) \chi = \frac{P_{\text{machine}}}{P_{\text{moteur}}} \quad \text{soit } \chi = 0,72$$

L'énergie est perdue pour deux raisons :

- par transfert thermique pendant la compression et le trajet dans le tuyau
- l'air est évacué avant d'être complètement détendu (à l'ouverture de la soupape d'échappement)