

## Partie I- Pigment bleu

- $E = E_1^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77V$
- A l'équilibre,  $E_2(Fe^{2+}/Fe) = E_1(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ .  
Comme  $E_1^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) > E_2^o(Fe^{2+}/Fe)$  la réaction est totale entre  $Fe$  et  $Fe^{3+}$  donc  
 $E = E_2^o + 0,03\log([Fe^{2+}]) = E_2^o + 0,03\log(3) = -0,425V$
- $E_1 = E_1^o + 0,06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E_1^o + 0,06\log\left(\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]K_{d1}}{[Fe(CN)_6^{4-}]K_{d2}}\right)$   
D'où  $E_1^o = E_1^o + 0,06(pK_{d2} - pK_{d1}) = 0,35V$
- En solution le complexe se dissocie selon  $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe^{2+} + 6CN^-$   
Si on note  $x$  la fraction dissociée,  $K_{d2} = \frac{6^6 x^7}{10^{-2} - x}$ .  
En supposant  $x \ll 10^{-2}$  on obtient  $x = (K_{d2}10^{-2}/6^6)^{1/7} = 1,11.10^{-6}mol.L^{-1}$   
Cela correspond à une masse de  $174\mu g.L^{-1}$  très supérieure à la masse maximale admissible.
- Le plus efficace est celui qui donne le complexe le plus stable donc  $Fe^{3+}$ .

## Partie II- Pigment jaune

- $CrO_4^{2-}$  est prépondérant pour un pH supérieur à  $pK_{a2} + 1 = 7,4$ .
- On note  $s$  la quantité de Pb qui se redissout dans l'eau de lavage maintenue à pH=7.  
Alors  $s = [Pb^{2+}] = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] = [CrO_4^{2-}](1 + [H_3O^+]/K_{a2})$   
et  $K_{s2} = s^2/(1 + [H_3O^+]/K_{a2})$ .  
D'où  $m = M_{Pb}\sqrt{K_{s2}(1 + [H_3O^+]/K_{a2})} = 73\mu g.L^{-1}$  qui dépasse la norme légale.
- On peut envisager la réaction  $PbCrO_4 + MnS \rightarrow PbS + Mn^{2+} + CrO_4^{2-}$  de constante  $K = K_{s2}K_{s3}/K_{s4} = 10^{5,2}$ .  
Cette réaction est lente car entre espèces solides, mais elle produit PbS de couleur bleu noir. La peinture va donc noircir dans le temps.

## Partie III.A- Pigments blancs

- En milieu acide,  $ZnO$  se dissout en  $Zn^{2+}$  alors que  $TiO_2$  est insoluble. Il suffit donc de faire réagir de l'acide sulfurique sur le pigment pour différencier les deux.
- Les pigments blancs actuels devraient durer plus longtemps que les anciens car ils ne sont pas sensibles aux acides ni aux bases.

## Partie III.B- Préparation du blanc de zinc ZnO

- $ZnS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$
- $AT = 298K$  on calcule  $\Delta_r H_{298}^o = -455,6kJ.mol^{-1}$  et  $\Delta_r S_{298}^o = -72,71J.K^{-1}.mol^{-1}$   
 $\Delta_r G_{298}^o = -455600 + 72,71T = -435kJ.mol^{-1}$ . La réaction ci-dessus est donc favorisée.
- $\Delta_r H_{298}^o = -455,6kJ.mol^{-1}$
- $\Delta_r H_{1000}^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^{1000} \Delta_r C_p^o dT = -455,18kJ.mol^{-1}$   
 $\Delta_r S_{1000}^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta_r C_p^o}{T} dT = -72J.K^{-1}.mol^{-1}$   
Ces valeurs sont quasi inchangées donc peuvent être considérées indépendantes de T.  
 $\Delta_r G_{1000}^o = -383kJ.mol^{-1}$
- $K_{1000}^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) = 10^{20} \gg 1$ . La réaction est totale
- Variation d'enthalpie des réactifs pour le chauffage de 298K à 1000K :  
 $\Delta H = (C_p^o(ZnS) + 1,5(C_p^o(O_2) + 4C_p^o(N_2)))\Delta T = 194kJ = Q$  à pression constante.  
Une mole de réaction libère  $Q' = -\Delta_r H^o = 455kJ$  ce qui est largement suffisant pour échauffer les espèces.
- Il y a équilibre pour  $\Delta_r H^o + (C_p^o(ZnS) + 1,5(C_p^o(O_2) + 4C_p^o(N_2)))\Delta T = 0$   
D'où  $T_e = 298 + \frac{\Delta_r H^o}{(C_p^o(ZnS) + 1,5(C_p^o(O_2) + 4C_p^o(N_2)))} = 1945K$ .

### Partie IV.A- Essence de térébenthine

1. A  $T = 298K$  on calcule  $P = 5,88hPa$  donc  $\frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} = 32g.m^{-3}$ . Il y a donc danger d'intoxication.

On peut envisager de refroidir le l'atelier, mais la température sera très basse et le peintre devra mettre des gants...

On peut penser à aérer le local par une ventilation qui régénère l'atmosphère, mais cela accélère l'évaporation.

2. On résout à la calculatrice  $\frac{100M}{RT} \exp(16,0481 - \frac{3326,67}{T - 64,97}) < 5$  avec M en g. On obtient  $T < 270K$ .

3. On a en présence en A une phase liquide avec (eau, pinène, n corps lourds), une phase vapeur (eau+ pinène). La variance est donc  $v=2+n-0+2-(2+n+1)=1$ . Il y a un seul paramètre que l'on peut choisir et on a déjà choisi la pression. Donc la température est fixée.

4. Il faut résoudre  $P = 1013hPa = P_{eau} + P_{pinene}$   
 Soit  $1013 = \exp(16,0481 - \frac{3326,67}{T - 64,97}) + \exp(20,809 - \frac{5176,44}{T})$ . On obtient  $T = 368K$

5. A cette température  $P_{eau} = 854,3hPa = \frac{m_e RT}{M_e V_A}$  et  $P_{pinene} = 160,3hPa = \frac{m_p RT}{M_p V_A}$  donc

$$\frac{m_e}{m_p} = \frac{P_{eau} M_e}{P_{pinene} M_p} = 0,705$$

6. On veut  $m_p = 1000g$  donc  $\underline{m_e = 705g}$

### Partie IV.B- Distillation du pinène

1. On lit pour  $x_\alpha = 1$   $t_{eb\alpha} = 73^\circ C$  et pour  $x_\alpha = 0$   $t_{eb\beta} = 82^\circ C$ .

2. Le mélange correspond à  $x_\alpha = 0,28$ . Sur le diagramme III on voit que le mélange est liquide pour  $t = 76^\circ C$ , à l'équilibre liquide-vapeur pour  $t = 80^\circ C$  et totalement vapeur pour  $t = 81^\circ C$  et  $t = 83^\circ C$ .

Le domaine ( $D_1$ ) est celui de la vapeur, le domaine ( $D_2$ ) est celui de l'équilibre liquide-vapeur et le domaine ( $D_3$ ) est celui du liquide.

La courbe ( $C_1$ ) est la courbe de rosée et la courbe ( $C_2$ ) la courbe d'ébullition.

3. La première bulle de vapeur apparaît à  $t_{eb} = 79,4^\circ C$  (intersection de ( $C_2$ ) et  $x_\alpha = 0,28$ ). Les premières gouttes de liquide ont une composition donnée par l'intersection de ( $C_1$ ) avec  $t_{eb}$  donc  $\underline{x_{\alpha liq} = 0,39}$ .

Elles sont donc plus riches en  $\alpha$ -pinène que le mélange initial (le composé le plus volatil). Mais il y a tout de même plus de  $\beta$ -pinène que de  $\alpha$ -pinène dans le liquide recondensé.