DS n°3 - CCINP-e3a - Correction

1 "S'il vous plaît... Dessine moi un mouton! (d'après CCINP-MP-2019)

Partie I : La température du mouton

I.1 - Propriétés de la toison de laine

- Q1. On a: $\vec{j}_Q = -\lambda \ grad(T)$ donc $[Puissance] L^{-2} = [\lambda] [Temp\'erature] L^{-1}$ ainsi $[\lambda] = [Puissance] [Temp\'erature]^{-1} L^{-1}$ (soit $[\lambda] = M.L.T^{-3} [Temp\'erature]^{-1}$)
- Q2. La température ne dépendant que de z et de t, \vec{j}_{Q} est selon \vec{e}_{z} et <u>ne dépendant</u> que de z et de t.
- Q3. Premier principe de la thermodynamique (PPT) appliqué à une tranche de matériaux, comprise entre z et z + dz, en notant S = LH:

$$d^2U = \delta^2 Q + \delta^2 W$$

$$d^{2}U = \mu S dz c (T(z, t+dt) - T(z, t)) = \mu S dz c \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

$$\delta^{2}Q = \delta Q_{entrant} - \delta Q_{sortant} = j_{Q}(z,t)Sdt - j_{Q}(z+dz,t)Sdt = -\frac{\partial j_{Q}}{\partial z}dzSdt$$

• $\delta^2 W = 0$ car le solide est considéré indéformable.

Ainsi:
$$\mu S dz c \frac{\partial T}{\partial t} dt = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt$$
 soit $\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}$

or
$$\vec{j}_{\varrho} = -\lambda \, g\vec{r}ad(T) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z$$
 donc $\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\mu c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}$

Q4. En régime stationnaire T ne dépend pas du temps donc : $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$

On a alors T(z) = Az + B avec A et B des constantes.

Donc $\vec{j}_{Q} = -\lambda A \vec{e}_{z}$, donc \vec{j}_{Q} ne dépend pas de z.

Q5. La puissance thermique vérifie : $\varphi = j_{Q}LH = -\lambda ALH$

Or
$$T(z=0)=B=T_{entrée}$$
 et $T(z=e)=Ae+T_{entrée}=T_{sortie}$ donc $A=\frac{T_{sortie}-T_{entrée}}{e}$

ainsi
$$\varphi = \lambda L H \frac{T_{entrée} - T_{sortie}}{e}$$

Q6. La résistance thermique est définie par analogie avec la loi d'Ohm:

$$R_{th} = \frac{T_{entrée} - T_{sortie}}{\varphi} donc R_{th} = \frac{e}{\lambda L H}$$

Une association de résistances thermiques <u>en série</u> correspond à un ensemble de matériaux <u>traversés par un même flux thermique.</u>

La résistance thermique totale est alors égale à la somme des résistances

 T_{ext} P_r R_r

Une association de résistances thermiques <u>en parallèle</u> correspond à un ensemble de matériaux soumis à la même différence de température.

On a alors
$$\frac{1}{R_{th,tot}} = \sum_{i} \frac{1}{R_{th,i}}$$

Q7. Un échantillon de laine étant traversé par le flux φ on a d'après Q5 :

$$\varphi = \lambda_{laine} S \frac{T_c - T_f}{e} \text{ donc} \lambda_{laine} = \frac{e \varphi}{S(T_c - T_f)}$$

I.2 - Équilibre thermique d'une brebis (situation de confort)

Q8. D'après Q6 on a :
$$R_{th} = \frac{e}{\lambda_{laine}(2H^2 + 4LH)}$$
 soit $R_{th} = \frac{e}{2\lambda_{laine}H(2L+H)}$
AN : avant la tonte : $R_{th,M} = 1.8 \text{ W.K}^{-1}$ après la tonte : $R_{th,m} = 9.10^{-2} \text{ K.W}^{-1}$

Q9. On a:
$$R_{cc} = \frac{T_{ext} - T_{air}}{\varphi} = \frac{T_{ext} - T_{air}}{J_{Q}2H(2L+H)}$$
 or $J_{Q} = h(T_{ext} - T_{air})$
donc: $R_{cc} = \frac{1}{2hH(2L+H)}$ AN: $R_{cc} = 0.18 K.W^{-1}$

Q10. On a:
$$R_r = (T_{ext} - T_{air})/P_r$$
 or $P_r = KA(T_{ext} - T_{air})$ avec $A = 2H(2L + H)$
donc: $R_r = \frac{1}{2KH(2L + H)}$

Q11. R_{cc} et R_r sont soumises à la même différence de température.

Schéma électrique équivalent :

Résistance équivalente :
$$R_{eq} = R_{th} + \frac{1}{(1/R_r) + (1/R_{cc})}$$

donc
$$R_{eq} = \frac{e}{2\lambda_{laine} H(2L+H)} + \frac{1}{2H(2L+H)(K+h)}$$

soit $R_{eq} = \frac{1}{2H(2L+H)} \left(\frac{e}{\lambda_{laine}} + \frac{1}{K+h}\right)$

soit
$$R_{eq} = \frac{1}{2H(2L+H)} \left(\frac{e}{\lambda_{laine}} + \frac{1}{K+h} \right)$$

AN : avant la tonte :
$$R_1 = 1.9 \, \text{K.W}^{-1}$$
 après la tonte : $R_2 = 0.17 \, \text{K.W}^{-1}$

Q12. En plus des pertes par conducto-convection et rayonnement on ajoute la puissance nécessaire à la vaporisation de l'eau libérée.

$$p_{m0} = rac{T_{ ext{int}} - T_{air}}{R_1} + \dot{m} \, \Delta \, H^o_{vap}$$

Dans la situation de confort $T_{int} = \theta_{eq}$ et $T_{air} = T_0$ donc :

$$p_{m0} = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^o$$
 AN: $p_{m0} = 18 W$

Q13. Après la tonte pour une température inférieure à 5,1°C (seule la résistance

thermique change):
$$p_{m\theta}' = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_2} + \dot{m} \Delta H_{vap}^o \quad \text{AN} : \quad \underline{p_{m\theta}' = 200 W}$$

I.3 - Déséquilibre thermique d'une brebis (situations de stress et de danger)

Q14.a. PPT appliqué à la brebis non tondue, entre t et t + dt:

 $dU = \delta Q + \delta W$ (on peut aussi utiliser $dH = \delta Q$ car la transfo est isobare)

$$dU = \mu L H^2 c \left(T(t+dt) - T(t) \right) = \mu L H^2 c \frac{dT}{dt} dt$$

$$\circ \delta Q = \delta Q_{\textit{m\'etabolisme}} + \delta Q_{\textit{\'evap}} + \delta Q_{\textit{transferts}} = \left(p_{\textit{m}} - \dot{\textit{m}} \Delta H_{\textit{vap}}^{\textit{o}} - \frac{T - T_{\textit{air}}}{R_{1}} \right) dt$$

• $\delta W = 0$ car la brebis est considérée indéformable.

Ainsi:
$$\mu L H^2 c \frac{dT}{dt} = p_m - \left(\dot{m} \Delta H_{vap}^o + \frac{T - T_{air}}{R_1} \right)$$

donc
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{R_1 \mu L H^2 c} = \frac{p_m - \dot{m} \Delta H_{vap}^o}{\mu L H^2 c}$$

$$\left| \text{soit} \left[\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{\tau_1} \right] \right| = \frac{T_1 - T_{air}}{\tau_1} \right| \text{avec} \left[\tau_1 = R_1 \mu L H^2 c \right] \text{ et } T_1 - T_{air} = R_1 \left(p_m - \dot{m} \Delta H_{vap}^o \right) \right|$$

or d'après Q12
$$p_{m0} = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^{o} \text{ donc} \left[T_1 - T_{air} = (\theta_{eq} - T_0) + R_1(p_m - p_{m0}) \right]$$

Q14.b. L'équation se simplifie en :
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau_1} = \frac{T_1}{\tau_1} \text{ donc} : T(t) = Ae^{-t/\tau_1} + T_1 \text{ avec } A$$
 une constante. Or
$$T(0) = A + T_1 = \theta_{eq} \text{ donc} \left[T(t) = (\theta_{eq} - T_1)e^{-t/\tau_1} + T_1 \right]$$

Q14.c. AN:
$$\tau_1 = 7.2.10^5 s = 8.3 jours$$

$$T_1 = T_{air} + (\theta_{eq} - T_0) + R_1(p_m - p_{m0})$$
 donc pour $p_m = p_{m0}$ on a:

$$T_1 = T_{air} + \theta_{eq} - T_0$$
 AN pour $T_{air} = 17 \,^{\circ}C$: $T_1 = 51 \,^{\circ}C$

Rem : ceci est beaucoup trop pour la brebis, car T_1 correspond à la température finale.

Q15. On a d'après Q14.a. :
$$p_m = p_{m0} + \frac{(T_1 - T_{air}) - (\theta_{eq} - T_0)}{R}$$

or on veut que
$$T_1 = \theta_{eq}$$
 donc $p_m = p_{m0} + \frac{T_0 - T_{air}}{R_1}$

AN pour
$$T_{air} = -8 \,^{\circ}C$$
: $p_m = 25 \,^{\circ}W$ et pour $T_{air} = 17 \,^{\circ}C$: $p_m = 12 \,^{\circ}W$ donc $12 \,^{\circ}W < p_m < 25 \,^{\circ}W$

Q16. $\overline{\text{PPT}}$ appliqué à la brebis tondue, entre t et t + dt:

 $dH = \delta Q$ car la transformation est isobare

$$dH = \mu LH^2 c \frac{dT}{dt} dt \text{ (comme en Q14.a)}$$

$$\circ \delta Q = \left(p_m - 3 \, \dot{m} \Delta H_{vap}^o - \frac{T - T_{air}}{R_2} \right) dt$$
 (perte d'eau par la peau pour $T_{air} > T_0$)

Ainsi:
$$\mu L H^2 c \frac{dT}{dt} = p_m - \left(3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o + \frac{T - T_{air}}{R_2}\right)$$

donc
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{R_2 \mu L H^2 c} = \frac{p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o}{\mu L H^2 c}$$
soit
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_{air}}{\tau_2} \text{ avec } \tau_2 = \frac{T_2 - T_{air}}{\tau_2} \text{ et } T_2 - T_{air} = R_2 (p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o)$$

donc
$$T_2 = T_{air} + R_2 (p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o)$$

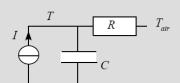
or d'après Q12
$$p_{m0} = \frac{\theta_{eq} - T_0}{R_1} + \dot{m} \Delta H^{\circ}_{vap}$$
 donc $T_2 = T_{air} + R_2 \left(\frac{3(\theta_{eq} - T_0)}{R_1} + (p_m - 3p_{m0}) \right)$

on a $\tau_2/\tau_1 = R_2/R_1$ or d'après Q11 $R_2 \ll R_1$ donc $\tau_2 \ll \tau_1$ la brebis tondue change de température beaucoup plus vite que la brebis non tondue.

On souhaite avoir $T_2 = \theta_{eq}$ donc $T_{air} = \theta_{eq} - R_2(p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o)$

La température T_{air} maximale supportable correspond à la valeur minimale de p_m trouvée en O15 : AN : $T_{air, max} = 44 \,^{\circ} C$

O17. Une source de courant modélise l'apport d'énergie thermique par le métabolisme et la perte par évaporation. La capacité thermique de la brebis est modélisée par un condensateur, les pertes thermiques par une résistance.



Avec pour la situation (1)
$$I = p_m - \dot{m} \Delta H_{vap}^{\circ}$$
 soit

$$(1) I = p_m - \dot{m} \Delta H_{vap}^o soit$$

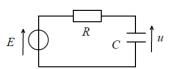
$$I = \frac{T_1 - T_{air}}{R_1} \text{ d'après Q14.a} ; C = \mu L H^2 c = \tau_1 / R_1 \text{ et } R = R_1$$

pour la situation (2) :
$$I = p_m - 3 \dot{m} \Delta H_{vap}^o$$
 soit $I = \frac{T_2 - T_{air}}{R_2}$ d'après Q16;

$$I = \frac{T_2 - T_{air}}{R_2}$$
 d'après (

$$C = \mu L H^2 c = \tau_2 / R_2$$
 et $R = R_2$

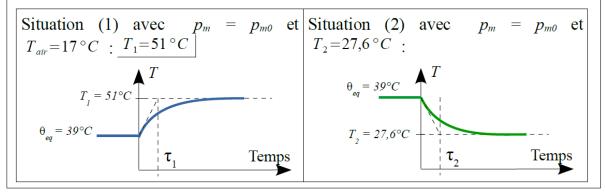
Autre approche (plus simple): En raisonnant uniquement avec l'équation différentielle, qui correspond à un circuit RC série avec une source de tension :



Avec pour la situation:

(1)
$$u = T - T_{air}$$
; $E = T_1 - T_{air}$; $C = \mu L H^2 c = \tau_1 / R_1$ et $R = R_1$

(2)
$$u = T - T_{air}$$
; $E = T_2 - T_{air}$; $C = \mu L H^2 c = \tau_2 / R_2$ et $R = R_2$



Q18. On a :
$$\underline{C_6H_{12}O_6 + 6O_2} = 6CO_2 + 6H_2O$$

Énergie apportée à la brebis :
$$Q_{méta} = -\Delta_r H^o \xi$$
 or $n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = 6\xi$

donc
$$Q_{m\acute{e}ta} = -\Delta_r H^o \frac{PV}{6RT}$$
 AN: $Q_{m\acute{e}ta} = 20,2 \, kJ$ par litre de O_2 à 5°C et 1 bar

D'après Q12, en situation de confort il faut
$$p_{m0} = \frac{\delta Q_{m\acute{e}ta}}{dt}$$
 soit $p_{m0} = \frac{-\Delta_r H^o}{6} \frac{d n_{O_2}}{d t}$

donc
$$\left| \frac{\delta n_{O_2}}{dt} = -\frac{6 p_{m0}}{\Delta_r H^o} \right|$$
 AN: $\frac{\delta n_{O_2}}{dt} = 3.9 \cdot 10^{-5} mol \cdot s^{-1}$ soit $\frac{\delta n_{O_2}}{dt} = 2.3 mmol \cdot min^{-1}$

I.4 - Réponse d'un groupe de brebis

Q19. Diminution de surface par rapport aux brebis isolées :

On ne considère que les surfaces « latérales », car les surface supérieures et inférieures ne changent pas.

$$\Delta S_1 = 10 H^2$$
;

$$\Delta S_{1'} = 10 H L \text{ soit } \Delta S_{1'} = 10 X H^2 \text{ soit } \Delta S_{1'} = 33 H^2 \text{ };$$

$$\Delta S_2 = 12(H^2 + HL) - (4H^2 + 6HL)$$
 donc $\Delta S_2 = H(8H + 6L)$ soit $\Delta S_2 = (8+6X)H^2$

soit
$$\Delta S_2 = 27.8 H^2$$

$$\Delta S_2 = 12(H^2 + HL) - (6H^2 + 4HL)$$
 donc $\Delta S_2 = H(6H + 8L)$

soit
$$\Delta S_2 = (6+8X)H^2$$
 soit $\Delta S_2 = 32.4H^2$

La conductance thermique est d'autant plus faible que la surface de contact avec l'air est faible, c'est donc le cas 1' qui a la plus faible conductance thermique. C'est dans cette configuration que les brebis ont intérêt à se regrouper.

Rem: Instinctivement on aurait choisi le cas 2' car la tête est plus sensible au froid, mais ce modèle ne prend pas cela en compte.

On nous demande la

diminution relative des pertes thermiques par conducto-convection et rayonnement (effet de la vapeur d'eau émise non pris en compte) :

Ces pertes sont proportionnelle à la surface de contact avec l'air on a donc :
$$r = \frac{\Delta S_{1'}}{S_{dispersées}} \text{ soit } r = \frac{33 H^2}{6*2 H(2L+H)} = \frac{33}{6*2*7.6} \text{ soit } \underline{r=36\%}$$

Les brebis des extrémités ont intérêt à changer de place car elles perdent plus d'énergie que les autres.

```
Q25. \frac{1}{2} équation rédox :  2 \operatorname{Cu}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 2 \operatorname{e}^- = \operatorname{Cu}_2\operatorname{O} + 2 \operatorname{H}^+ \quad (1')  Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> = Fe<sup>2+</sup> (2') potentiel standard E_2^\circ, \operatorname{MnO}_4^- + 8 \operatorname{H}^+ + 5 \operatorname{e}^- = \operatorname{Mn}^{2+} + 4 \operatorname{H}_2\operatorname{O} \quad (3') potentiel standard E_3^\circ, Étape 2: 2^*(2')-(1') : \operatorname{Cu}_2\operatorname{O} + 2\operatorname{Fe}^{3+} + 2\operatorname{H}^+ = 2\operatorname{Cu}^{2+} + 2\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \quad (2) (passer par les \frac{1}{2} équation rédox) Étape 3: (3') - 5^*(2') : \operatorname{MnO}_4^- + 5\operatorname{Fe}^{2+} + 8\operatorname{H}^+ = \operatorname{Mn}^{2+} + 5\operatorname{Fe}^{3+} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O} \quad (3) On a: \Delta_r G_3^\circ = -5F(E_3^\circ, -E_2^\circ) (retenir \Delta_r G^\circ = -nF(E_{oxydant}^\circ - E_{réducteur}^\circ)) et K_3^\circ = e^{-\Delta_r G_3^\circ/RT} donc K_3^\circ = e^{\frac{5F(E_3^\circ, -E_2^\circ)}{RT}} soit à 298 K K_3^\circ = 10^{\frac{5(E_3^\circ, -E_2^\circ)}{0.06}} AN: K_3^\circ = 4,6.10^{61} >> 1 la réaction est totale est peu être utilisée pour un dosage
```

- Q26. Il faut qu'un liquide bleu (couleur de la liqueur de Fehling) surnage pour vérifier que la liqueur de Fehling a bien été introduite <u>en excès</u>.
- La solution de permanganate de potassium doit être préparée à la dernière minute pour car MnO₄ peut être réduit par l'eau. Cette réaction parasite est lente, mais pourrait fausser le résultat.
- Il ne faut pas chercher à obtenir Cu₂O sec, car celui-ci pourrait être oxydé par le dioxygène de l'air.
- Juste après l'équivalence le permanganate ajouté ne réagit plus (il n'y a plus de Fe²⁺ en solution). Le permanganate étant violet, il donne à la solution une couleur rose (compte tenu de la dilution et des autres ions en présence).

Q27. A l'équivalence :
$$CV_{eq} = n_{Fe^{2-1}}/5$$
 or $n_{Fe^{2-1}}/2 = n_{Cu_2O}$ (d'après Q25) on a $m_{Cu} = 2 n_{Cu_2O} M_{Cu}$ donc $m_{Cu} = 5 CV_{eq} M_{Cu}$

Dans le protocole 5 mL de lactosérum sont analysés (on assimilera le lactosérum au lait).

Comme $m_{lactose} = 48 * 5.10^{-3} g = 240 mg = m^*$ on a donc $m_{Cu} = 67 mg$

Donc:
$$V_{eq} = \frac{m_{Cu}}{5 C M_{Cu}}$$
 AN: $V_{eq} = 10.0 \, mL$ (formule complète: $V_{eq} = \frac{m_{lactose}}{m^*} \frac{m_{Cu}}{5 C M_{Cu}}$)

Q28. Équation bilan du dosage : $AH + HO^{-} = A^{-} + H_{2}O$

A l'équivalence : $c_{soude} V_{eq} = n_{acide}$

Acidité en degré Dornic : $d = \frac{m_{acide/L}}{0.1 \, g}$ donc $d = \frac{c_{soude} \, V_{eq} \, M_{acide} * 100}{0.1 \, g}$ car 10 mL de

lait, soit 1/100 L, sont dosés. AN : $\underline{d} = 21 \circ \overline{D}$

On a $d^{\circ} > 18^{\circ}$ D donc <u>ce lait n'est pas frais</u>.

Cette solution titrante s'appelle « soude Dornic » car sa concentration permet d'obtenir simplement le degré Dornic du lait à partir du volume équivalent en mL : $d \circ = 10 V_{eq}(mL)$

Q29. Masse de lactose dénaturée :
$$m_{lac, dénat} = n_{lac, dénat} M_{lactose}$$
 donc
$$m_{lac, dénat} = \frac{n_{acide}}{4} M_{lactose} = \frac{m_{acide} M_{lactose}}{4 M_{acide}} \text{ soit } m_{lac, dénat/L} = \frac{(0.1 \text{ g * d}) M_{lactose}}{4 M_{acide}}$$

 $AN: m_{lac, d\acute{e}nat/L} = 2.0 g/L$

Si on laisse le lait à l'air libre tout le lactose se dénature :

$$d \circ = \frac{m_{lac,d\acute{e}nat/L} 4 M_{acide}}{(0,1 g) M_{lactose}} \text{AN} : \underline{d \circ = 505 \circ D}$$

Partie IV : Bien-être animal. Hygiène et entretien des bergeries

IV.2 - Action oxydante de l'eau oxygénée sur les matières organiques

Q33. Réaction du permanganate et de l'eau oxygénée :

- couple MnO_4^-/Mn^{2+} : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ (1)

- couple O_2/H_2O_2 : $O_2 + 2 e^- + 2 H^+ = H_2O_2$ (2)

2*(1) - 5*(2) donne: $2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}^+ + 5 \text{ H}_2\text{O}_2^- = 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2^- + 8 \text{ H}_2\text{O}$

A l'équivalence : $\frac{C_1V_1}{2} = \frac{[H_2O_2]V}{5}$ donc $[H_2O_2]$ est bien proportionnel à V_1 .

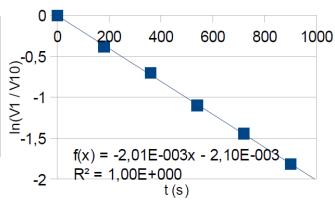
Pour une réaction d'ordre 1, en notant $c = [H_2O_2]$, la vitesse de réaction vérifie :

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{donc} : \quad \frac{dc}{dt} + kc = 0 \quad \text{donc} \quad c(t) = C_0 e^{-kt}$$

$$donc \quad V_1(t) = \frac{2}{5} \frac{C_0}{C_1} V e^{-kt}$$

Si la réaction est bien d'ordre 1, alors le tracé de $ln(V_I)$ en fonction du temps doit donner une droite de coefficient directeur -k.

t(s)	V1 (cm3)	In(V1/ V10)
0	12,3	0,000
180	8,4	-0,381
360	6,1	-0,701
540	4,1	-1,099
720	2,9	-1,445
900	2	-1,816



Une régression linéaire à la calculatrice de $ln(V_I)$ en fonction du temps donne un coefficient de corrélation égal à 1: l'ordre 1 est bien validé.

Q34. D'après la question précédente, la constante de vitesse vaut $k=2,01.10^{-3} s^{-1}$ Temps de demi-réaction : $c(t_{1/2}) = C_0/2 = C_0 e^{-kt_{1/2}}$ donc $t_{1/2} = \ln(2)/k$ AN : $t_{1/2} = 330 s$ (il est cohérent que $t_{1/2} < 360 s$ d'après les valeurs du tableau)

Q35. L'évolution de la constante de vitesse avec la température est donnée par la loi d'Arrhénius. On peut donc en déduire <u>l'énergie d'activation</u> de la réaction.

Loi d'Arrhénius :
$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}$$
 donc $\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$ donc $E_a = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)$ AN : $E_a = 28 \ kJ.mol^{-1}$

IV.3 - Chaulage des murs

Q36. Calcination : $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Q37. D'après la loi de Hess:

$$\Delta_r H^o = \Delta_f H^o(CaO_{(s)}) + \Delta_f H^o(CO_{2(g)}) - \Delta_f H^o(CaCO_{3(s)})$$

AN: $\Delta_r H^o = 150 \, kJ.mol^{-1} > 0$ la réaction est <u>endothermique</u>.

On a:
$$\Delta_r S^o = S_f^o(CaO_{(s)}) + S_f^o(CO_{2(g)}) - S_f^o(CaCO_{3(s)})$$

AN: $\Delta_r S^o = 150 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1} > 0$ cohérent avec le fait que <u>la réaction augmente le</u> nombre de moles de gaz (augmentation du désordre).

La réaction <u>ne peut pas être auto-entretenue</u> car elle est endothermique (besoin d'un apport d'énergie).

Q38. On a :
$$\Delta_{r}G^{o} = \Delta_{r}H^{o} - T\Delta_{r}S^{o}$$
 done $\Delta_{r}G^{o} = 150 - T*0,15 \ kJ.mol^{-1}$ A l'équilibre $K^{o}(T) = P_{CO_{2}}/P^{o}$ or $K^{o}(T) = e^{-\Delta_{r}G^{o}/RT}$ done $P_{CO_{2}} = P^{o}e^{-\Delta_{r}G^{o}/RT}$ soit $P_{CO_{2}} = P^{o}e^{\frac{\Delta_{r}S^{o}}{R} - \frac{\Delta_{r}H^{o}}{RT}}$ AN : $P_{CO_{2}} = P^{o} = 1 \ bar$

Commentaires:

- l'équilibre peut donc alors être réalisé à pression atmosphérique.
- La température de 1000 K correspond à la <u>température d'inversion</u> car $\Delta_r G^o(1000 \, K) = 0$ ie $K^o(1000 \, K) = 1$ (pour une température inférieure la réaction est thermodynamiquement défavorisée).

Si on impose $P_{CO_2} < P^o$, alors $Q < K^o(1000 K)$, la réaction se produira dans le sens direct, ceci est donc favorable à la production de la chaux.

(Autre méthode (plus longue) : d'après le principe de modération de Le Châtelier, un abaissement de pression déplace l'équilibre dans le sens permettant une augmentation du nombre de mole de gaz, donc dans le sens direct).

L'ajout d'un constituant gazeux inerte, à pression totale constante, fera diminuer la pression partielle en CO₂. Ceci aura donc <u>le même effet précédemment.</u>

Q39. La puissance thermique apportée sert à augmenter la température de CaCO₃, puis à réaliser la réaction, donc en notant D_m le débit massique :

$$P_{th} = D_m \left(C \Delta T + \frac{\Delta_r H^o}{M_{Ca} + M_C + 3M_O} \right) \left| AN : \underline{P_{th}} = 4,57MW \right]$$

Q40. Dans les fosses d'extinction on a : $\underline{\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2}$ Équation de dissolution de la chaux éteinte : $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ HO}^{-}_{(\text{aq})}$ Donc à l'équilibre $K_s = [Ca^{2+}][HO^{-}]^2$ or $[HO^{-}][H_3O^{+}] = K_e$ donc $[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2}[H_3O^{+}]^2$ soit $[Ca^{2+}] = K_s 10^{2(pKe-pH)}]$ AN : $[Ca^{2+}] = 1,26.10^{-2} \text{ mol.} L^{-1}$ et $[HO^{-}] = K_e 10^{pH}]$ AN : $[HO^{-}] = 2,00.10^{-2} \text{ mol.} L^{-1}]$