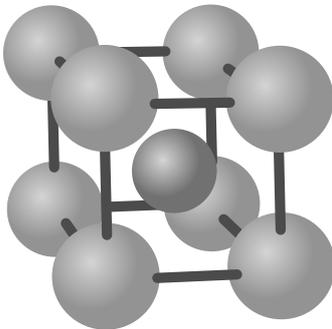


I Procédé Haber-Bosh de synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

Extrait de CCP TSI chimie 2013

I.1 Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch

1. Le fer est finement divisé afin de maximiser la surface de contact avec les gaz, et ainsi rendre plus efficace la catalyse.
2. Il y a $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ atomes de fer par maille.



I.2 Détermination de la constante d'équilibre à 450°C

3. On en déduit que la réaction est exothermique (signe négatif de $\Delta_r H^0$).
4. On utilise la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$.

Il faut intégrer cette relation. Pour l'intégrer facilement, il faut supposer que $\Delta_r H^0$ ne dépend pas de T . On le traite alors comme une constante (approximation d'Ellingham). Intégrons entre T_1 (quelconque) et T_2 (quelconque) :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln K^0}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

$$[\ln K^0]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left[\frac{-1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K^0(T_2) = \left(\ln K^0(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T_1} \right) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T_2}$$

Les notations T_1 et T_2 désignent n'importe quelle température. On peut changer T_2 pour T . On a donc

$$\ln K^0(T) = \left(\ln K^0(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T_1} \right) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

On obtient ainsi $K^0(723 \text{ K}) = 9.1 \times 10^{-7}$.

Remarque : Si on prend en compte la dépendance en T de $\Delta_r H^0$, on trouve en fait $K^0(723 \text{ K}) = 2.76 \times 10^{-5}$. Cf le sujet d'origine ccp2013.

I.3 Détermination du rendement de la synthèse

5. On écrit que l'équilibre est atteint dans l'état final (pas de rupture d'équilibre possible car pas de phase condensée), donc d'après la loi d'action des masses on a $K^0 = Q_r$.

On a donc la relation :

$$K^0(T) = Q_r = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3}. \quad (1)$$

6. Les pressions partielles sont données par, par exemple : $p_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}} p$, avec p la pression totale. On a donc, en repartant de l'expression précédente de K^0 :

$$K^0(T) = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p}{p^0}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot gaz}}} \frac{p}{p^0}\right)^3}, \quad (2)$$

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^0}{p}\right)^2.$$

7. Pour aller plus loin, il faut écrire un tableau d'avancement pour la réaction.

| | $\text{N}_2(\text{g}) +$ | $3 \text{H}_2(\text{g}) =$ | $2 \text{NH}_3(\text{g})$ | $n_{\text{tot gaz}}$ |
|-------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|
| E.I. | n_0 | $3n_0$ | 0 | $4n_0$ |
| ξ | $n_0 - \xi$ | $3n_0 - 3\xi$ | 2ξ | $4n_0 - 2\xi$ |

Comme l'indique l'énoncé, on a pris les réactifs introduits en proportions stœchiométriques, avec une quantité notée n_0 pour $\text{N}_2(\text{g})$.

8. D'une part, la valeur maximale que peut prendre ξ est $\xi_{\text{max}} = n_0$. Ceci correspond en effet à l'épuisement des deux réactifs (qui s'épuisent en même temps car proportions stœchiométriques).

D'autre part, on note ξ l'avancement à l'équilibre.

Le rendement est alors $\rho = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi}{n_0}$.

9. On lit le tableau d'avancement et on remplace ξ par $n_0\rho$:

| | $\text{N}_2(\text{g}) +$ | $3 \text{H}_2(\text{g}) =$ | $2 \text{NH}_3(\text{g})$ | $n_{\text{tot gaz}}$ |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| $\xi = n_0\rho$ | $n_0 - \xi = n_0(1 - \rho)$ | $3n_0 - 3\xi = 3n_0(1 - \rho)$ | $2\xi = 2n_0\rho$ | $4n_0 - 2\xi = 2n_0(2 - \rho)$ |

10. On a alors :

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^0}{p}\right)^2$$

$$K^0(T) = \frac{(2\rho)^2}{(1 - \rho)3^3(1 - \rho)^3} \times 2^2(2 - \rho)^2 \left(\frac{p^0}{p}\right)^2 \quad (3)$$

$$K^0(T) = \frac{16 \rho^2 (2 - \rho)^2}{27 (1 - \rho)^4} \times \left(\frac{p^0}{p}\right)^2$$

11. On connaît $K^0(T) = 2.76 \times 10^{-5}$ et $p = 300$ bar. Il faut donc résoudre l'équation ci-dessus pour trouver ρ .

On peut le faire à la calculatrice, mais aussi à la main. Notons $A = \frac{3\sqrt{3}}{4} \sqrt{K^0} \frac{p}{p^0} = 2.047$.

On a :

$$\begin{aligned} K^0(T) &= \frac{16\rho^2(2-\rho)^2}{27(1-\rho)^4} \times \left(\frac{p^0}{p}\right)^2 \\ \sqrt{\frac{27}{16}} \sqrt{K^0} \frac{p}{p^0} &= \frac{\rho(2-\rho)}{(1-\rho)^2} \\ A(1-\rho)^2 &= \rho(2-\rho) \\ \rho^2 - 2\rho + \frac{A}{A+1} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Le discriminant $\Delta = \frac{4}{A+1}$ est positif. On a deux racines, dont une est supérieure à 1 ce qui n'est pas possible pour un rendement. On a donc

$$\rho = 1 - \frac{1}{\sqrt{A+1}} = 0.43.$$

I.4 Commentaires sur les conditions de la synthèse

12.
 - Principe de Le Châtelier pour la pression : à température constante, une diminution de la pression permet de déplacer l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de matière de gaz.
 - Pour la réaction étudiée, il s'agit du sens indirect (pour lequel deux molécules de gaz sont transformées en $3 + 1 = 4$ molécules de gaz).
 - L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect, ce qui réduit le rendement.

Ceci est cohérent avec le choix de travailler à une pression plutôt élevée.

13.
 - Principe de Le Châtelier pour la température : à pression constante, une diminution de la température permet de déplacer l'équilibre dans le sens exothermique.
 - Pour la réaction étudiée, il s'agit du sens direct (car $\Delta_r H^0 < 0$).
 - L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, ce qui améliore le rendement.

La température retenue, de 450°C , n'est pourtant pas très basse. On verra qu'on la choisit élevée afin d'accélérer la cinétique de la réaction.

14. On doit étudier la variation de Q_r suite à l'ajout d'un gaz inerte. Un tel ajout a pour effet d'augmenter $n_{\text{tot gaz}}$. On regarde donc l'expression $Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \times n_{\text{tot gaz}}^2 \left(\frac{p^0}{p_{\text{tot}}}\right)^2$.

On constate que si $n_{\text{tot gaz}}$ augmente, alors Q_r augmente, ce qui déplace donc l'équilibre dans le sens indirect.

Il faut donc éviter de travailler en présence de gaz inerte.

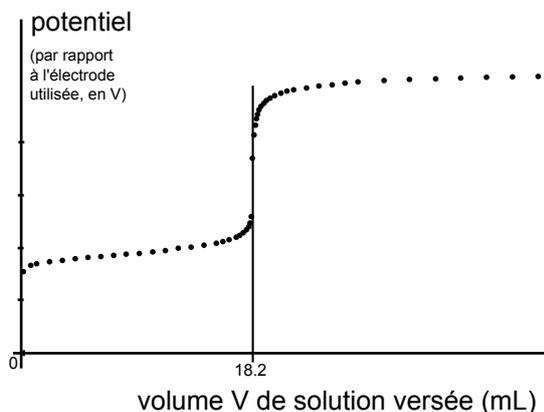
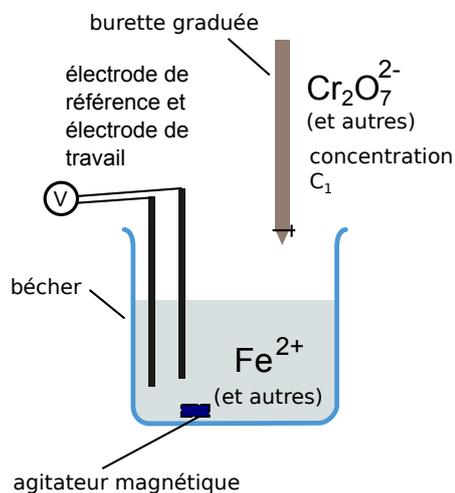
15. La température est choisie élevée afin d'accélérer la cinétique de la réaction.

II Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Extrait de CCP TSI chimie 2013

II.1 Aspect expérimental du titrage

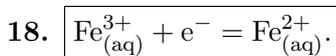
- 16.



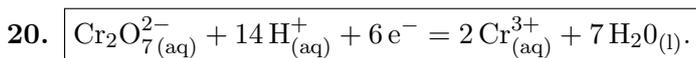
17. Voir ci-dessus.

II.2 Études des couples mis en jeu

Lors de ce titrage, les couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ sont mis en jeu.



19. Formule de Nernst : $E = E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^0 + 0.060 \log \frac{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}]}{[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}]}$.

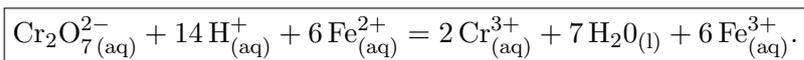


21. Formule de Nernst :

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}}^0 + \frac{0.060}{6} \log \frac{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (5)$$

II.3 Étude de la réaction support du titrage

22. On multiplie par six la première équation pour éliminer les électrons lorsque l'on somme les deux demi-équations. On obtient alors :



23. $K^0 = 10^{\frac{6}{0.06} (E_{\text{chrome}}^0 - E_{\text{fer}}^0)} = 10^{56}$.

On en conclut que la réaction est totale et peut servir de support au titrage.

II.4 Détermination du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale

24. L'équivalence est atteinte lorsque l'espèce chimique que l'on titre (celle de la solution inconnue) et l'espèce chimique servant au titrage (celle de la burette) ont été introduites en proportions stœchiométriques.

L'équivalence est donc le moment où l'espèce à titrer vient d'être entièrement consommée.

Ici on a donc à l'équivalence : $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}, \text{ini}}}{6} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{versé}}$.

25. Notons $V_{\text{éq}} = 18.2 \text{ mL}$.

On a $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{versé}} = C_1 V_{\text{éq}}$.

Et on a $n_{\text{Fe}^{2+}, \text{ini}} = C' V_0$ (V_0 est le volume de solution S' prélevé pour faire le titrage).

On a donc $C' = \frac{6 C_1 V_{\text{éq}}}{V_0} = 0.109 \text{ mol/L}$.

26. La solution commerciale d'anti-mousse (solution S) est 10 fois plus concentrée que la solution S' (on a effectué une dilution 10 fois), donc $C = 10C' = 1.09 \text{ mol/L}$.

27. Considérons un volume V de solution. On a par définition $P = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{m_{\text{solution}}}$.

Or $m_{\text{Fe}^{2+}} = M \times n_{\text{Fe}^{2+}} = MCV$, et $m_{\text{solution}} = \rho V$ avec $\rho = 1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ d'après l'énoncé.

On a donc d'après notre titrage $P = \frac{MC}{\rho} = 5.8\%$.

Le résultat est proche des 6% indiqués par le fabricant (l'écart relatif est de 3%).

II.5 Justification de la réaction support du titrage à l'aide des diagrammes potentiel-pH

28. ★ On calcule les nombres d'oxydation de l'élément chrome dans chacune des espèces chimiques :

$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$: +III,

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$: $2x - 3 \times 2 = 0$, donc +III,

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$: $2x - 7 \times 2 = -2$, donc +VI,

$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$: $x - 4 \times 2 = -2$, donc +VI.

On a donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ et $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ en haut, et $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ en bas.

Il faut ensuite écrire les réaction acide-base entre chaque paire de même n.o. pour savoir laquelle est à bas ou à haut pH. On rappelle que ces équations sont schématiquement du type $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$, avec AH l'acide et A^- la base.

On équilibre d'abord l'élément chrome, puis l'oxygène avec H_2O , puis l'hydrogène avec H^+ . Si on ne s'est pas trompé les charges sont alors bien équilibrées.

★ $2 \text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_{(\text{aq})}^+$

$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ est donc l'acide, côté bas pH : domaine A.

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ est donc domaine B.

★ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est donc l'acide, côté bas pH : domaine C.

$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ est donc domaine D.

29. Il s'agit d'obtenir l'équation de la frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}_{(\text{s})}$. Sur cette frontière $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ et le solide existe.

On écrit la demi-équation : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$,

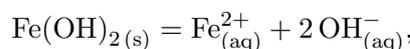
puis la formule de Nernst : $E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$,

et avec $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}$: $E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^0 + 0.03 \log C_{\text{tra}}$.

On a donc une frontière horizontale. On connaît sa position $E = -0.47 \text{ V}$ d'après le diagramme.

On en déduit $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^0 = E - 0.03 \log C_{\text{tra}} = -0.44 \text{ V}$.

30. Il s'agit de trouver la position de la frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$. Sur cette frontière $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ et le solide existe. La réaction suivante est donc à l'équilibre :



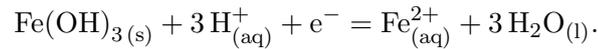
et on peut donc écrire que $K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = C_{\text{tra}} [\text{OH}^-]^2 \times \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{C_{\text{tra}} K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$.

En passant au log on obtient $-\text{p}K_s = \log C_{\text{tra}} + 2 \log K_e - 2 \log[\text{H}^+]$,

soit $\boxed{\text{pKs} = -\log C_{\text{tra}} + 2\text{pKe} - 2\text{pH}}$ (avec $\text{pKe} = -\log K_e = 14$).

A.N. : $\boxed{\text{pKs} = 15}$.

31. Demi-équation d'oxydoréduction pour le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$:



Sur la frontière, $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ et le solide existe.

Formule de Nernst :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}^0 - 0.06 \log C_{\text{tra}} - 0.18 \text{pH}. \end{aligned}$$

La pente est donc de $\boxed{-0.18 \text{ V/u.pH}}$.

32. Les domaines des deux espèces en jeu dans le titrage sont disjoints, ils réagissent donc entre eux de façon totale.

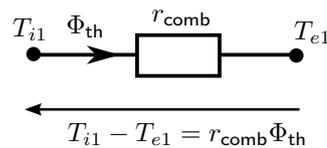
III Transferts thermiques et plongée sous-marine

33 - a - Le problème est unidimensionnel, le milieu est sans pertes ni sources, on a donc l'équation de la chaleur : $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_t$.

Comme le régime est stationnaire, on a $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. Donc $T = T(x)$, et l'équation de la chaleur

devient $\boxed{\frac{d^2 T}{dx^2} = 0}$, ce qui s'intègre en $\boxed{T(x) = Ax + B}$.

b - On fait un schéma électrique équivalent.



Il faut donc exprimer le flux thermique passant par l'élément de surface dS de la combinaison en fonction de $T_{i1} - T_{e1}$, et on en déduira r_{comb} .

* D'après la loi de Fourier,

$$j_{\text{th}} = -\lambda_{\text{comb}} \frac{dT}{dx} = -\lambda A,$$

avec A le coefficient directeur de $T(x)$ (cf question 1).

* Or on a $A = (T_{e1} - T_{i1})/e$ (pente de la droite).

* Donc $j_{\text{th}} = -\lambda_{\text{comb}} \frac{T_{e1} - T_{i1}}{e}$, et $\Phi_{\text{th}} = dS \times j_{\text{th}} = dS \lambda_{\text{comb}} \frac{T_{i1} - T_{e1}}{e}$.

* Par identification, on en déduit que $\boxed{r_{\text{comb}} = \frac{e}{dS \lambda_{\text{comb}}}}$.

34 - Par analogie, on a $\boxed{R_{\text{eau}} = \frac{e_e}{\lambda_{\text{eau}} S}}$.

On a $\frac{R_{\text{comb}}}{R_{\text{eau}}} = \frac{e}{e_e} \frac{\lambda_{\text{eau}}}{\lambda_{\text{comb}}} = 7.5$, donc la résistance thermique de la combinaison est 7.5 fois plus grande que celle de la couche d'eau.

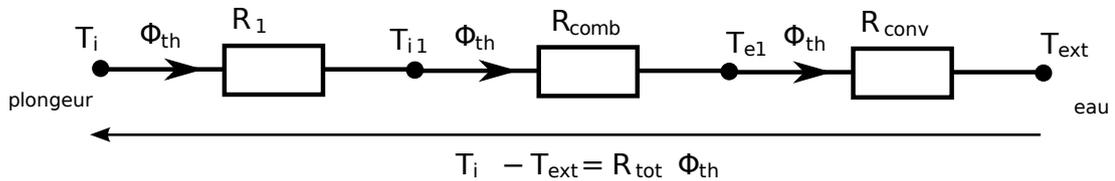
Or ces résistances sont en série. On peut donc négliger R_{eau} devant R_{comb} .

35 - D'après la loi de Newton rappelée dans l'énoncé, le flux thermique allant du plongeur vers l'extérieur est $\Phi_{\text{conv}} = hS \times (T_{e1} - T_{\text{ext}})$, avec T_{e1} la température de la surface externe de la combinaison, et T_{ext} la température du fluide (de l'eau ici).

Or, si on introduit une résistance équivalente R_{conv} , on doit alors écrire $(T_{e1} - T_{\text{ext}}) = R_{\text{conv}} \times \Phi_{\text{th}}$. Ceci se réécrit $\Phi_{\text{th}} = (T_{e1} - T_{\text{ext}})/R_{\text{conv}}$.

Par identification, on en déduit que $R_{\text{conv}} = \frac{1}{hS}$.

36 - Le schéma équivalent est le suivant :

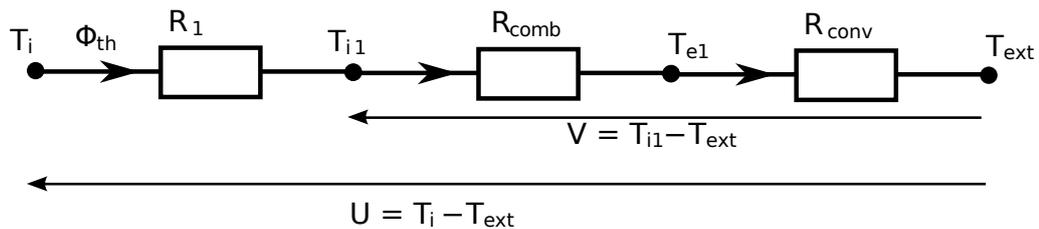


On a $R_{\text{tot}} = R_1 + R_{\text{comb}} + R_{\text{conv}} = R_1 + \frac{e}{S\lambda_{\text{comb}}} + \frac{1}{hS}$.

On trouve $R_{\text{tot}} = 0.1104 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$, soit $R_{\text{tot}} = 0.1 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Le flux thermique Φ_{th} perdu par le plongeur est donné par la loi d'Ohm (voir le schéma ci-dessus pour ne pas se tromper dans les signes) : $\Phi_{\text{th}} = \frac{T_i - T_{\text{ext}}}{R_{\text{tot}}}$.

37 - On utilise un diviseur de tension entre les "tensions" U et V ci-dessous :



on a $V = U \times \frac{R_{\text{comb}} + R_{\text{conv}}}{R_{\text{tot}}} = \frac{R_2}{R_{\text{tot}}}$.

En remplaçant par les expressions de U et V , on obtient :

$$T_{i1} = T_{\text{ext}} + (T_i - T_{\text{ext}}) \frac{R_{\text{comb}} + R_{\text{conv}}}{R_{\text{tot}}} = 31^\circ\text{C}.$$

38 - a - Question similaire au refroidissement d'une salle de classe étudiée dans le chapitre 2 de thermodynamique.

On applique le premier principe au système {corps du plongeur} (système fermé, considéré comme une phase condensée incompressible indilatable) pour une évolution entre les instants t et $t + dt$:

$$dU = \delta Q.$$

Il n'y a pas de travail car le volume du système ne varie pas.

* On peut écrire $dU = CdT_i$.

* On a également $\delta Q = P_{\text{reçu}}dt - P_{\text{perdu}}dt$, avec ici $P_{\text{reçu}} = P_{\text{th}}$ produit par le corps du plongeur, et $P_{\text{perdu}} = \Phi_{\text{th}} = (T_i(t) - T_{\text{ext}})/R_{\text{tot}}$.

* En combinant tout ceci, on obtient

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{P_{\text{th}}}{C} - \frac{T_i(t) - T_{\text{ext}}}{C R_{\text{tot}}},$$

soit encore $\frac{dT_i}{dt} + \frac{T_i(t)}{\tau} = \frac{P_{\text{th}}}{C} + \frac{T_{\text{ext}}}{\tau}$, avec $\tau = C R_{\text{tot}} = 9.16$ heures.

b - La solution générale est la somme de la solution de l'équation homogène et d'une solution particulière.

★ Solution de l'équation homogène : $Ae^{-t/\tau}$.

★ Solution particulière : on l'obtient en prenant T_i constant, car alors $\frac{dT_i}{dt} = 0$. La solution est donc $\tau P_{th}/C + T_{ext}$.

★ La solution générale est donc $T_i(t) = Ae^{-t/\tau} + \frac{\tau P_{th}}{C} + T_{ext}$.

On obtient la constante A grâce à $T_i(t=0) = T_{i0} = 37^\circ\text{C}$: on a donc $T_{i0} = A + \frac{\tau P_{th}}{C} + T_{ext}$,

d'où $A = T_{i0} - \frac{\tau P_{th}}{C} - T_{ext}$.

★ Finalement, $T_i(t) = \left(T_{i0} - \frac{\tau P_{th}}{C} - T_{ext} \right) e^{-t/\tau} + \frac{\tau P_{th}}{C} + T_{ext}$.

c - D'après cette expression, la température limite vers laquelle tend le corps du plongeur est

$$T_{limite} = \tau P_{th}/C + T_{ext} = R_{tot} P_{th} + T_{ext}.$$

Elle augmente si R_{tot} augmente, ce qui est normal car alors le corps du plongeur est mieux isolé.

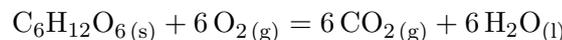
39 - Il faut résoudre l'équation $T_i(t) = T_{hyp}$ où l'inconnue est t .

On trouve $t = \tau \times \ln \left(\frac{T_{i0} - T_e - R_{th} P_{th}}{T_{hyp} - T_e - R_{th} P_{th}} \right) = 0.20 \tau = 1.83 \text{ heure.}$

IV Énergie produite par le plongeur

Inspiré de questions de Banque Agro-Véto 2017, physique chimie

40 - $\alpha_1 = 6$, $\alpha_2 = 6$, $\alpha_3 = 6$, d'où



41 - D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 6\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) - 6\Delta_f H^0(\text{O}_2(\text{g}))$.

On obtient $\Delta_r H^0 = -2798.42 \text{ kJ/mol.}$

La réaction est bien exothermique.

42 - ★ Pour une mole de dioxygène consommé, cette réaction produit donc un transfert thermique

$$Q_{cédé} = \frac{\Delta_r H^0 \times 1 \text{ mol}}{6} = 466.4 \text{ kJ.}$$

Notons $Q_m = 466.4 \text{ kJ/mol}$ le transfert thermique par mole de dioxygène.

★ Pour obtenir le transfert thermique par litre de dioxygène, il faut connaître le volume d'une mole de dioxygène. Avec la loi des gaz parfaits, ce volume molaire est $v_m = \frac{RT}{p} = 24.8 \text{ L/mol}$.

On a donc un transfert thermique par litre qui est $\frac{Q_m}{v_m} = 18.8 \text{ kJ/L}$.

★ Il faut ensuite connaître le débit volumique D_v de dioxygène consommé. On a $D_v = m \times 3.5 = 0.25 \text{ L/min} = 4.1 \times 10^{-3} \text{ L/s}$.

★ Enfin, la puissance thermique produite est donnée par $P_{th} = \frac{Q_m}{v_m} \times D_v = 77 \text{ W.}$

Ceci est plutôt proche de la valeur de 100 W retenue. Il est cependant à noter qu'il s'agit de valeurs au repos, le volume de dioxygène consommé variant beaucoup lors d'activités musculaires, le dioxygène étant alors utilisé pour faire fonctionner les muscles via d'autres réactions, une partie de l'énergie libre chimique étant convertie en travail, l'autre en chaleur.

V Utilisation d'une chaufferette chimique

43 - On applique le premier principe version monobare au système {bêcher+eau+sulfate de magnésium} entre les états initial à T_1 et final à T_2 :

$$\Delta H = Q.$$

Or d'après l'hypothèse 1, on néglige les pertes thermiques vers l'extérieur du bêcher pendant le temps de l'expérience. On a donc $Q = 0$, et donc

$$\boxed{\Delta H = 0.}$$

44 -
$$\boxed{n = \frac{m}{M} = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol.}}$$

45 - Deux étapes fictives :

- Dissolution du sulfate de magnésium, à la température T_1 constante.
On a alors une transformation isotherme, et on peut appliquer la relation $\Delta H_1 = \xi \times \Delta_r H^0$. Ici $\xi = n$ est la quantité de matière de sulfate de magnésium dissoute.
- Chauffage de tout le système de T_1 à T_2 : on a alors $\Delta H_2 = (\rho_e V_0 c_e + m_v c_v)(T_2 - T_1)$ car on raisonne avec des phases condensées incompressibles indilatables et que l'on néglige la capacité thermique du sulfate de magnésium.

On a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ car H est une grandeur d'état qui ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixés.

On a donc $0 = \frac{m}{M} \times \Delta_r H^0 + (\rho_e V_0 c_e + m_v c_v)(T_2 - T_1)$, d'où

$$\boxed{T_2 - T_1 = \frac{-\frac{m}{M} \Delta_r H^0}{\rho_e V_0 c_e + m_v c_v} = 12.1^\circ\text{C.}}$$

Remarque : On peut se demander s'il est vraiment légitime de négliger la capacité thermique du sulfate de magnésium, car sa masse est significative par rapport à celle de l'eau.