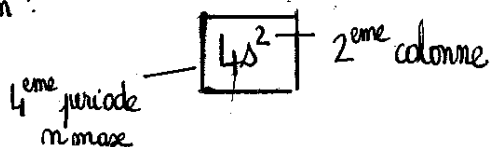


1. La plongée au recycleur

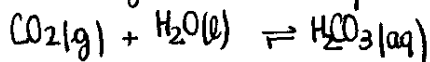
1. A. Principe de la captation du CO_2 au sein d'un recycleur.

1. La dernière sous couche remplie ou configuration électronique de valence se déduit de la position :



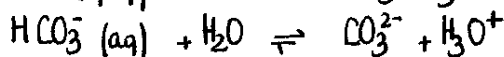
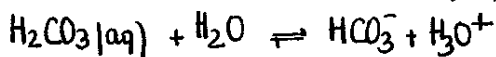
En perdant 2 électrons de valence, on obtient une structure stable avec toutes les sous couches complètement remplies, d'où la structure du cation Ca^{2+} analogue à celle du gaz noble (stabilité)

2. On note H_2CO_3 le dioxyde de carbone aqueux, alors l'équation bilan demandée s'écrit :



3. Le dioxyde de carbone aqueux a des propriétés acides en solution aqueuse, conformément aux valeurs de pK_a fournies

Aussi, les ions carbonate résultent des réactions de solvolyse acide :



Ces réactions sont des réactions acide-base où H_2CO_3 et HCO_3^- interviennent en tant qu'acides et H_2O en tant que base

4. D'après la règle de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = -110,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. Par définition $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ d'où $\Delta_r S^\circ(298) = -133,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 et $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_{\text{im}}$ $\Delta_r G^\circ(298) = -71,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

6. La constante d'équilibre vérifie : $-RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T)$ soit $K^\circ(298) = \exp(28,7) = 3,0 \cdot 10^{12}$
 Compte tenu de cette valeur très élevée ($> 10^4$) on pourra considérer la réaction quantitative

7. $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique : la chaleur dégagée par la réaction réchauffe l'air.
 La présence d'eau formée par la réaction et dans les granulats confirme la sensation d'air humide

8. Le filtre est usé lorsque la quantité de Ca(OH)_2 est totalement consommée selon la réaction (R)

Cette réaction pouvant être considérée comme totale, la consommation totale de Ca(OH)_2 suppose une quantité totale de CO_2 telle que

$$\underline{m(\text{CO}_2) = m(\text{Ca(OH)}_2)}$$

D'autre part, si on désigne par D_{CO_2} le débit de CO_2 et Δt la durée de "production de CO_2 ", on a $m(\text{CO}_2) = \frac{D_{\text{CO}_2} \cdot \Delta t}{V_{\text{CO}_2}}$ où V_{CO_2} est le volume molaire de CO_2

Enfin: $m(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{m}{M}$ et $m = 0,80 \text{ mg granulat}$, $M = \text{masse molaire de } \text{Ca(OH)}_2 = 74,1 \text{ g mol}^{-1}$.

En conclusion:

$$\Delta t = \frac{V_{\text{CO}_2} \times 0,80 \text{ mg granulat}}{D_{\text{CO}_2} \cdot M}$$

A.N. A 298K, $P = 1,0 \text{ bar}$ $V_{\text{CO}_2} = \frac{RT}{P} = 0,0248 \text{ m}^3$ ou $24,8 \text{ L}$
 $D = 1,6 \text{ L min}^{-1}$

$$\Delta t = 4,18 \text{ min} \approx 7 \text{ heures}$$

9. Les considérations thermodynamiques précédentes montrent que la totalité de CO_2 devrait être fixée.

Si ce n'est pas le cas, on peut supposer que la cinétique est responsable.

L'autre difficulté est la fixation du gaz CO_2 dans les grains solides. (diffusion d'un gaz dans un solide...)

1. B Vérification de la cartouche de chaux sodée

10. A partir des indications fournies, si on désigne par m la quantité de Ca(OH)_2 présent dans la poudre, elle peut s'exprimer selon

$$m = \frac{1}{2} \left(\frac{m_{\text{granulat}}}{M} \right) \quad \text{ou} \quad m = \frac{m_0}{2M}$$

Initialement la poudre ne contient que Ca(OH)_2
 $m_0 = m_0 M [\text{Ca(OH)}_2]$
 et "à moitié usée" $m = \frac{m_0}{2}$

Par ailleurs, d'après la stoechiométrie de la réaction (R), $m(\text{CaCO}_3 \text{ formé}) = m(\text{Ca(OH)}_2 \text{ consommé})$
 soit

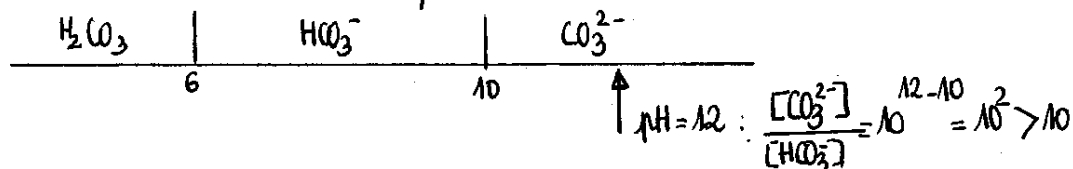
$$m(\text{CaCO}_3) = m = \frac{m_0}{2M} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La poudre ayant été placée dans 1 litre d'eau, on obtient - en faisant l'hypothèse d'une dissolution totale et en négligeant le volume du solide dispersé.

$$\boxed{[\text{CO}_3^{2-}] = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}}$$

issus de CaCO_3 et de Ca(OH)_2
 $2 m_0$.

11. A $\text{pH}=12$, on se trouve dans le domaine de prédominance des ions carbonates :



Aussi la sélélyse basique de CO_3^{2-} peut étre négligée. (CO_3^{2-} largement majoritaire)

12. En supposant les réactions de dissolution totales, on a calculé $[\text{Ca}^{2+}] = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Alors $[\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 1,34 \cdot 10^{-2} \times (10^{-2})^2 = 1,34 \cdot 10^{-6} < 10^{-5,3} = K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2(s))$

↓

$\text{pH}=12, [\text{HO}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Par conséquent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne peut pas précipiter

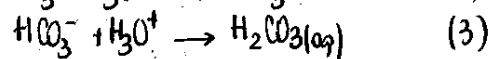
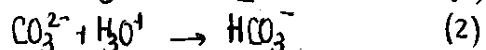
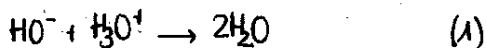
Condition de précipitation:
 $Q_r > K_s$.

De même $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,34 \cdot 10^{-2} \times 6,7 \cdot 10^{-3} = 8,9 \cdot 10^{-5} > 10^{-8,4} = 3,9 \cdot 10^{-9}$

Par conséquent CaCO_3 précipite

13. La dissolution totale conduit à des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HO^-

14. Lors de l'introduction de l'agent titrant (H_3O^+ , Cl^-), les réactions à envisager sont les réactions acide-base :



Le virage de la phénolphthaleine (rose $\rightarrow$ incolore) se produit pour un pH compris entre 8,2 et 10, alors, l'espèce présente à ce moment ne peut étre que HCO_3^- .

Ainsi, les 2 réactions (1) et (2) se seront produites et on pourra déterminer $m(\text{HO}^-) + m(\text{CO}_3^{2-})$

Le virage du méthylorange se produit pour un pH compris entre 3,1 et 4,4. Ce pH se trouve dans le domaine de prédominance de H_2CO_3 : toutes les 3 réactions se seront produites.

On déterminera $m(\text{HO}^-) + 2m(\text{CO}_3^{2-})$.

En conclusion, en utilisant les 2 indicateurs, on pourra bien déterminer $m(\text{HO}^-)$ et $m(\text{CO}_3^{2-})$

15. La réponse précédente répond à cette question...

Pour la question 14 : l'analyse de la courbe $\text{pH}(V)$ montre que les pH aux équivalences correspondent bien aux 2 zones de virage, ce qui permet de dire que les indicateurs sont bien choisis : réponse attendue?

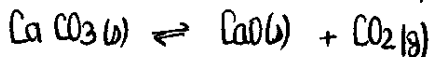
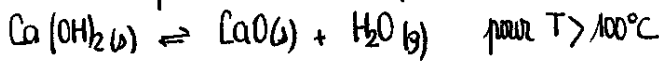
16. Les relations aux équivalences s'écrivent :

$$CaV_P = n(HO^-) + n(CO_3^{2-}) \text{ et } CaV_M = n(HO^-) + 2n(CO_3^{2-})$$

Par conséquent :

$$\boxed{\begin{aligned} n(CO_3^{2-}) &= Ca(V_M - V_P) \\ n(HO^-) &= Ca(2V_P - V_M) \end{aligned}}$$

17. La conservation des atomes permet d'écrire les équations bilan :



18. Les équations bilan précédentes montrent que le solide ne peut être constitué que de $Ca(OH)_2$, de $CaCO_3$ ou de CaO .

Cas de $Ca(OH)_2$: sur la figure 3, on observe que la décomposition ne se produit que pour $T > 300^\circ C$

Par ailleurs, la courbe a une asymptote correspondant à $\frac{m_{\max}}{m_i} = 75\%$.

Soit m_0 la quantité de matière de $Ca(OH)_2$ présent dans l'échantillon initial : $m_i = m_0 M_{Ca(OH)_2}$

Au maximum (décomposition totale), on aura $n(CaO_{formé}) = m_0$ et $m_{\max} = m_0 M_{CaO}$.

Ainsi l'asymptote correspond à

$$\boxed{\frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{m_0 M_{CaO}}{m_0 M_{Ca(OH)_2}}} \quad \begin{aligned} M_{CaO} &= 56 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{Ca(OH)_2} &= 74 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned} \quad \boxed{\frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{56}{74} = 75,7\%}$$

Cas de $CaCO_3$: avec un raisonnement analogue $\frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = \frac{56}{100} = 56\%$: compatible avec la figure 3.

19. Analyse de la courbe

• Pour la chaux sodée fraîche, ne contenant que $Ca(OH)_2$, on retrouve le palier à 75,7%

• Pour la chaux sodée utilisée, elle contient simultanément $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$: la courbe de décomposition est la superposition des courbes de la figure 3 relatives aux 2 espèces.

Par ailleurs lorsque la durée d'utilisation augmente : la quantité de $Ca(OH)_2$ diminue et celle de $CaCO_3$ augmente.

Avant de soumettre l'échantillon à la décomposition thermique $m = (m_0 - \xi) M_{Ca(OH)_2} + \xi M_{CaCO_3}$.
 ξ : fonction croissante de la durée d'utilisation

Pour $400^\circ C < t < 600^\circ C$, seul $Ca(OH)_2$ se décompose et alors

$$m_{\max} = (m_0 - \xi) M_{CaO} + \xi M_{CaCO_3} \quad \text{et} \quad \frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{(m_0 - \xi) M_{CaO} + \xi M_{CaCO_3}}{(m_0 - \xi) M_{Ca(OH)_2} + \xi M_{CaCO_3}}$$

$$\frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{56m_0 + 44\xi}{74m_0 + 26\xi} : \text{fonction croissante de } \xi : \text{le palier remonte lorsque } \xi \text{ augmente}$$

car lorsque la durée d'utilisation augmente, conforme aux courbes.

Pour $t > 700^\circ C$, $CaCO_3$ se décompose et $Ca(OH)_2$ est totalement décomposé

$$m_{\max} = (m_0 - \xi) M_{CaO} + \xi M_{CaO} = m_0 M_{CaO}$$

$$\text{et } \frac{m_{\max}}{m_i} = \frac{m_0 M_{CaO}}{(m_0 - \xi) M_{Ca(OH)_2} + \xi M_{CaCO_3}} = \frac{56m_0}{74m_0 + 26\xi} : \text{fonction décroissante de } \xi : \text{le palier diminue lorsque la durée d'utilisation augmente}$$

1.C. Fonctionnement des capteurs à dioxygène

20. Par définition $v_{\text{dis}} = -\frac{d[A^*]}{dt}$, soit en considérant les 2 processus élémentaires

$$v_{\text{dis}} = (k_n + k_{mr}) [A^*]$$

L'équation différentielle vérifiée par A^* s'écrit $\boxed{-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_n + k_{mr}) [A^*]}$

21. La résolution de cette équation du 1^{er} ordre sans second membre conduit à :

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp[-(k_n + k_{mr})t] \quad \text{soit} \quad \boxed{[A^*] = [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)}$$

22. En présence de l'inhibiteur $-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_n + k_{mr}) [A^*] + k_q [Q] [A^*]$

On pose pour le nouveau temps caractéristique $\tau = \frac{1}{k_n + k_{mr} + k_q [Q]}$

Alors la résolution de l'équation différentielle conduit à

$$\boxed{[A^*] = [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

23. D'après les expressions précédentes $\frac{1}{\tau} = k_n + k_{mr} + k_q [Q] = \frac{1}{\tau_0} + k_q [Q]$

d'où $\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \tau_0 k_q [Q]$, on retrouve l'expression de l'énoncé avec $\boxed{K = \tau_0 k_q}$

24. HP pour les PC.

25. La longueur d'onde optimale est celle associée au maximum d'absorption $\lambda = 420 \text{ nm}$.

26. Le modèle conduit à $\frac{\tau_0}{\tau}$ fonction affine de $p(O_2)$: c'est bien ce qui est observé pour les points expérimentaux et pour confirmer la bonne adéquation modèle - expérience, on a bien ordonné à l'origine = 1.

K_{SV} s'identifie au coefficient directeur de la droite ; on peut déterminer en prenant les points

extrêmes : $K_{SV} \approx \frac{5,7 - 1,5}{0,078 - 0,008}$

$$\boxed{K_{SV} = 60 \text{ kPa}^{-1}}$$

27. Un capteur d'oxygène doit permettre de mettre en évidence le O_2 et surtout de déterminer sa quantité.

La figure 6 peut être utilisée comme courbe d'étalonnage : on détermine expérimentalement τ_0/τ et on en déduit P_{O_2} .