

Epreuve Physique Chimie :
Chimie & Thermodynamique
& Transfert thermique
Éléments de correction

N°	Elts de rép.	Pts	Note
00-00	Titre de l'exo	0	0
0	éléments de réponse	0	0

01-16	Les aciers inoxydables et la corrosion		
01-05	Autour de l'élément chrome		
1	<p>Le principe d'exclusion de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, l, m, s) identiques (ils ne peuvent pas être dans le même état : n niveau d'énergie, l moment cinétique, m moment magnétique, s spin).</p> <p>Les règles de Klechkowsky : remplissage par $(n + l)$ croissants (n nombre quantique principal, l nombre quantique secondaire); pour $(n + l)$ identiques, remplissage par n croissants.</p> <p>La règle de Hund : précise que lorsque plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles (n et l donnés), les électrons occupent le maximum d'orbitales différentes avec des spins parallèles.</p>	1	
2	<p>La structure électronique du molybdène ($Z = 42$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$</p> <p>Le chrome, situé juste au dessus a donc une structure électronique qui se termine en $4s^2 3d^4$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$</p> <p>Son numéro atomique est donc $Z = 24$. Il se situe dans la 4^e ligne et la 6^e colonne du tableau périodique à 18 colonnes.</p>	1	
3	En réalité la configuration se termine en $4s^1 3d^5$. Stabilisation énergétique lorsqu'une orbitale d est à moitié ou totalement remplie.	1	
4	<p>Deux isotopes sont deux noyau d'un même élément chimique (même nombre de protons) qui diffèrent par leur nombre de neutrons (même numéro atomique Z mais nombres de masse A différents).</p> <p>isotope 50 \Rightarrow 24 protons et 26 neutrons</p> <p>isotope 52 \Rightarrow 24 protons et 28 neutrons</p> <p>isotope 53 \Rightarrow 24 protons et 29 neutrons</p> <p>isotope 54 \Rightarrow 24 protons et 30 neutrons</p>	1	
5	<p>La masse atomique du chrome à l'état naturel est $m_{Cr} = x_{50}m_{50} + x_{52}m_{52} + x_{53}m_{53} + x_{54}m_{54}$</p> <p>où x_A est la fraction molaire du chrome ^ACr de masse atomique m_A.</p> <p>l'application numérique donne : $m_{Cr} = 51,996$ u.m.a.</p> <p>L'indication sur le carbone nous dit qu'une uma est égale à $1/N_A$ g.</p> <p>La masse molaire atomique du chrome $M_{Cr} = m_{Cr}N_A = 51,996$ g.mol⁻¹</p>	1	

06-10	Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable		
06-07	Corrosion généralisée et acier inoxydable		
6	<p>Il faut établir les nombres d'oxydations de chaque espèce : $\text{Cr}(0)$; $\text{Cr}^{2+}(\text{+II})$; $\text{Cr}^{3+}(\text{+III})$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{+III})$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{+VIII})$; $\text{CrO}_4^{2-}(\text{+X})$ Il faut aussi établir les couples acides/bases à degré d'oxydation voisins. $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$ $\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ On classe de bas en haut du diagramme les espèces par nombre d'oxydation croissant de l'élément chrome et de gauche à droite, les espèces par caractère basique croissant. $\text{F} = \text{Cr}$; $\text{E} = \text{Cr}^{2+}$; $\text{C} = \text{Cr}^{3+}$; $\text{D} = \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{A} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{B} = \text{CrO}_4^{2-}$.</p>	1	
7	<p>Avec les pression standard en O_2 et H_2 et la concentration standard en H^+ on a les droites : $E = -0,06\text{V} \times \text{pH}$ relative au couple H^+/H_2 $E = 1,23\text{V} - 0,06\text{V} \times \text{pH}$ relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$;</p>	1	
08-10	Prévenir le risque de corrosion intergranulaire		
8	<p>schéma d'un cubique faces centrées, avec tous les sites octaédriques occupés. Il y a un site au centre de la maille et les milieux des arêtes sont aussi des sites octaédriques qui sont partagés entre 4 mailles. Il y a donc $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques donc 4 atomes de carbone par maille. Il y a également 4 atomes de titane par maille : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ aux sommets et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ au milieu de chaque face. La stoechiométrie du cristal est donc de 1 pour 1 (TiC).</p>	1	
9	On a contact entre un atome de carbone et un atome de titane plus proche voisin selon une arête de la maille, $a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{C}}) = 444$ pm.	1	
10	<p>La masse volumique du carbure de titane est $\rho_{\text{TiC}} = \frac{4(M_{\text{Ti}} + M_{\text{C}})}{N_A a^3} = 4,6 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$</p>	1	
11-16	Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome		
11	<p>$2\text{Cr}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ $K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right) = 2,49 \times 10^{32}$ à $T = 1273 \text{ K}$. De $K_1^\circ = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}^{eq_1}}\right)^{3/2}$, on déduit la pression en dioxygène à l'équilibre $p_{\text{O}_2}^{eq_1} = p^\circ (K_1^\circ)^{-2/3} = 2,5 \times 10^{-22} \text{ bar}$</p>	1	

12	$12C_{(s)} + 23Cr_2O_{3(s)} = \frac{69}{2}O_{2(g)} + 2Cr_23C_{6(s)}$	1	
13	$\Delta G_3^\circ = 2\Delta G_2^\circ - 23\Delta G_1^\circ = 2,49440 \times 10^7 - 6053,32T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$. À 1273 K, $\Delta G_3^\circ = 17,2381 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$ et $K_3^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G_3^\circ}{RT}\right) = \exp(-1629)$ La pression en dioxygène à l'équilibre est donc $p_{O_2}^{eq3} = p^\circ (K_3^\circ)^{-2/69} = 3,1 \times 10^{-21} \text{ bar}$	1	
14	L'enthalpie standard de réaction $\Delta H_3^\circ = 2\Delta H_2^\circ - 23\Delta H_1^\circ = 2,5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ est positive. La loi de Van't Hoff ($\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$) nous assure alors que la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température. On favorise ainsi la réduction de Cr_2O_3 par le carbone graphite en augmentant la température.	1	
15	En imposant une pression en dioxygène supérieure à sa valeur à l'équilibre (3), on impose un quotient réactionnel $Q = \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)^{69/2}$ supérieur à la constante d'équilibre et donc une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_3^\circ = RT \ln\left(\frac{Q}{K_3^\circ}\right)$ positive. La réaction (3) avance alors dans le sens indirect. C'est Cr_2O_3 qui est stable à cette température et sous cette pression.	1	
16	À 1273 K, le diagramme de prédominance est constitué de : Cr pour $p_{O_2} < p_{O_2}^{eq1}$ puis de $Cr_{23}C_6$ pour $p_{O_2}^{eq1} < p_{O_2} < p_{O_2}^{eq3}$ puis de Cr_2O_3 pour $p_{O_2}^{eq3} < p_{O_2}$ La pression en O_2 dans l'air est de l'ordre de 0,2 bar $\gg p_{O_2}^{eq3}$. C'est donc Cr_2O_3 qui est stable.	1	
17-41	Autour de l'eau		
17-23	Propriétés physiques de l'eau		
17-19	Quelques propriétés de la glace		
17		1	
18		1	
19		1	
20-23	Quelques propriétés de la vapeur d'eau		
20		1	
21		1	
22		1	
23		1	
24-28	Échangeur thermique		
24-26	Bilan d'enthalpie		
24		1	
25		1	
26		1	
27-28	Bilan d'entropie		
27		1	

28		1	
29-41	Isolation thermique d'une canalisation d'eau		
29		1	
30		1	
31		1	
32		1	
33		1	
34		1	
35		1	
36		1	
37		1	
38		1	
39		1	
40		1	
41		1	