

CCP ph-ch 2015

- I.1)** Le remplissage des couches (n) et sous-couches (n, l) s'effectue à **énergie croissante**. Celle-ci augmente quand $n + l$ croît, à $n + l$ constant le remplissage se fait à n croissant (Klechkowski). Les électrons occupent le **maximum de cases quantiques** (n, l, m_l) (Hund 1) avant de s'apparier en se distinguant par leur quatrième nombre quantique $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (Pauli). Avant l'appariement, tous les électrons d'une sous-couche ont le **même m_s** (Hund 2)
- I.2)** La structure électronique du molybdène est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$, celle du chrome est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ ($Z = 24$). Il se situe sur la 4^{ème} ligne (période) et 6^{ème} colonne.
- I.3)** Une sous-couche $3d$ à moitié remplie avec 5 électrons à spins parallèles apporte un gain de stabilité.
- I.4)** On nomme isotopes les noyaux ayant le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons. Les noyaux ${}^{50}_{24}\text{Cr}$, ${}^{52}_{24}\text{Cr}$, ${}^{53}_{24}\text{Cr}$, ${}^{54}_{24}\text{Cr}$ ont **24 protons** et respectivement **26, 28, 29 et 30 neutrons**.
- I.5)** $m = 0,0435 * 49,946 + 0,8379 * 51,941 + 0,095 * 52,941 + 0,0236 * 53,939 = 52,0 \text{ u. m. a}$
→ $m = 8,64.10^{-26} \text{ kg}$ La masse molaire atomique du chrome vaut **52,0 g.mol⁻¹**
- I.6)** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ Donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'acide (**A**) et CrO_4^{2-} est la base (**B**).
Puis de façon plus évidente, Cr^{3+} , Cr_2O_3 , Cr^{2+} et Cr correspondent respectivement à **C, D, E et F**.
- I.7)** $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,06 \text{ pH}$ $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ ($P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^0$)
- I.8)** Dans une eau désaérée, le chrome est oxydé en Cr^{3+} ou Cr_2O_3 (passivation possible) si $\text{pH} > 2,7$. Dans une eau aérée, il est oxydé en Cr^{3+} si $\text{pH} < 1$, en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ si $1 < \text{pH} < 7$ et en CrO_4^{2-} au-delà.
- I.9)** L'oxyde Cr_2O_3 est responsable de la passivation, l'acier est **protégé** par cette couche superficielle.
- I.10)** Il s'agit du montage à **trois électrodes** du cours. L'électrode de travail est en acier, son potentiel E est contrôlé grâce au générateur et à la connaissance du potentiel de l'électrode de référence ($E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$ en général). Enfin, la contre-électrode en métal inerte permet au courant de circuler.
- I.11)** L'acier est passivé pour $0 \text{ V} < E < 1,1 \text{ V}$ Le courant ne circule plus à cause de la couche de Cr_2O_3 . La réaction de passivation ($2 \text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2$) débute vers $E \sim -50 \text{ mV}$
- I.12)** L'augmentation de E se traduit, sur le diagramme $E(\text{pH})$, par le parcours d'une droite verticale. La nature des corps stables évolue : Le solide Cr_2O_3 étant oxydé en **ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$** , la passivation cesse. Le courant circule à nouveau et l'eau s'oxyde en **dioxygène** (dégagement gazeux).
- I.13)** La zone près du joint, appauvrie en chrome, est le siège de l'oxydation de l'acier (**anode**) alors que le cœur du grain est le lieu de la réduction de l'eau ou du dioxygène (**cathode**).
- I.14)** Au cœur du grain, la teneur en chrome est de 16 % (**A – I**) alors qu'à proximité du joint la teneur s'effondre (**C – II**). Dans le joint, la teneur en chrome est maximale (**B – III**).

I.15) Le nombre de moles d'électrons ayant circulé est égal au double du nombre de moles de fer oxydés.

$$\frac{j_a S \Delta t}{\mathcal{F}} = 2 \frac{\rho_{acier} S \delta}{M_{Fe}} \rightarrow \delta = \frac{M_{Fe} j_a \Delta t}{2 \rho_{acier} \mathcal{F}}$$

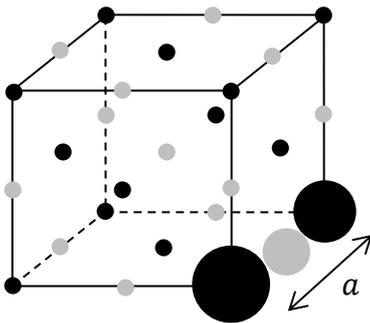
I.16) Afin d'évaluer j_a , je considère qu'il y a **une erreur d'énoncé et j'exploite la courbe à 18,1 % en Cr**.

$$j_a = 0,1 * 10^{0,7} \mu A. cm^{-2} \sim 5.10^{-3} A. m^{-2} \rightarrow \delta \sim 3 \mu m$$

I.17) $\delta \sim 0,1 mm \rightarrow j_a \sim 2.10^{-1} A. m^{-2} = 2.10^1 \mu A. cm^{-2} = 10 * 10^{0,3} \mu A. cm^{-2}$

Le cas limite correspond en effet à une teneur proche de 12 %

I.18-20) Il y a autant d'atomes dans une maille cfc ($6 * \frac{1}{2} + 8 * \frac{1}{8}$) que de sites octaédriques ($12 * \frac{1}{4} + 1$).



La formule du carbure de titane est donc **TiC**.

$$\rho = \frac{4(M_C + M_{Ti})}{N_A a^3} = 4,55.10^3 kg. m^{-3}$$

$$a = 2(r_C + r_{Ti}) = 444 pm$$

I.21) $K_1(T) = \exp(-\Delta_r G_1^0(T)/RT) \rightarrow K_1(1273 K) = 2,5.10^{32} \rightarrow P_{O_2}^{eq1} = 2,5.10^{-22} bar$

I.22) $Cr_2O_3 + \frac{12}{23} C \rightleftharpoons \frac{2}{23} Cr_{23}C_6 + \frac{3}{2} O_2$ $\Delta_r G_3^0(T) = 1,085.10^6 - 263,2 T (J.mol^{-1})$

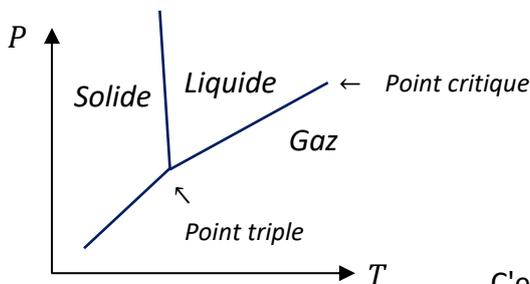
Le choix des coefficients est arbitraire !

$$\rightarrow K_3 = 1,7.10^{-31} \rightarrow P_{O_2}^{eq3} = 3,0.10^{-21} bar$$

I.23) D'après la loi de Van 't Hoff ($\frac{d \ln K_3}{dT} = \frac{\Delta_r H_3^0}{RT^2} > 0$), **une augmentation de la température favorise l'avancement de la réaction de réduction de Cr_2O_3 par C.**

I.24 & 25) $\Delta_r G_3 = RT \ln(Q_3/K_3) = \frac{3}{2} RT \ln(P_{O_2}/P_{O_2}^{eq3}) > 0$ Le système évolue dans le sens **indirect** ←

II.1) $a = \frac{P_T - P_0}{T_T - T_0} = -10,0714 MPa. K^{-1}$ $b = \frac{P_0 T_T - P_T T_0}{T_T - T_0} = 2751,104235 MPa \dots !$



$$P_{fus}(268 K) = 52 MPa$$

A l'équilibre, la force appliquée sur la glace par un patineur pesant 70 kg vaut 700 N, répartie sur deux patins dont les surfaces de contact sont égales à $2 * 5 cm^2$ environ.

La pression exercée est voisine de **0,7 MPa (7 bar)**.

C'est insuffisant.

C'est **la chaleur dégagée par les frottements** qui permet la fusion.

II.2) $Pv = \frac{RT}{M}$ Pour un gaz parfait, $\chi_{T,GP} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{RT}{MP} \right) \right)_T = \frac{RT}{MvP^2} = \frac{1}{P}$

II.3) En effet, les isothermes d'un gaz parfait sont horizontales car alors **Pv est constant**. On retrouve cela au voisinage d'un minimum : la **stationnarité de Pv** est analogue au comportement d'un gaz parfait.

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(Pv)}{\partial P} \right)_T = 1 + \frac{P}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = 1 - P\chi_T = \mathbf{1} - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}} \quad \text{A très haute température, } \left(\frac{\partial(Pv)}{\partial P} \right)_T > 0 \rightarrow \chi_T < \chi_{T,GP}$$

II.4) Les termes d_k et $d_{k'}$ représentent les différents **débites massiques** en entrée et en sortie. Les termes h_k et $h_{k'}$ représentent les différentes **enthalpies massiques** en entrée et en sortie.

On applique le premier principe à la quantité de matière d'eau et d'eau glycolée au contact thermique pendant Δt (1 s par exemple). Cela correspond à la zone grise dessinée sur les figures 7 & 8.

Il est dommage d'ailleurs que dans ces représentations, les débits soient égaux ...

Ce système n'échange ni travail utile ni transfert thermique avec l'extérieur :

$$d_g h_{g'} + d_e h_{e'} - d_g h_g + d_e h_e = 0 \rightarrow d_g c_g (T_2 - T_1) + d_e c_e (T_4 - T_3) = 0 \rightarrow d_e = \mathbf{13,1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\text{II.5) } \sum d_{k'} s_{k'} - \sum d_k s_k = \frac{\delta S^{\text{éch}}}{\delta t} + \frac{\delta S^{\text{cré}}}{\delta t}$$

Les termes s_k et $s_{k'}$ représentent les différentes **entropies massiques** en entrée et en sortie.

Les termes $\delta S^{\text{éch}}$ et $\delta S^{\text{cré}}$ correspondent respectivement à l'**entropie échangée** avec l'extérieur et à l'**entropie créée** pendant δt ($\frac{\delta S^{\text{éch}}}{\delta t}$ et $\frac{\delta S^{\text{cré}}}{\delta t}$ sont les taux d'entropie échangée et créée)

$$\frac{\delta S^{\text{cré}}}{\delta t} = d_g c_g \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + d_e c_e \ln \left(\frac{T_4}{T_3} \right) = \mathbf{2,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Le phénomène de **diffusion thermique** (transfert thermique du corps chaud au corps froid) est irréversible.

$$\text{II.6 \& 7) } P_{th} = 2\pi r_i L h (T_i - T_0) \quad P_{th,iso} = 2\pi r_e L h (T_e - T_0)$$

II.8) Le premier principe appliqué à l'inter cylindre élémentaire, en régime stationnaire, nous indique qu'en l'absence de travail, **la puissance thermique entrant en r est égale à celle sortant en $r + dr$.**

$$j_{cond}(r) 2\pi r L - j_{cond}(r + dr) 2\pi (r + dr) L = 0 \rightarrow \frac{d}{dr} (j_{cond}(r) 2\pi r L) = \frac{dP_{cond}}{dr} = 0$$

Par continuité de la puissance thermique en $r = r_e$, on en déduit que $P_{cond} = P_{th,iso}$

$$\vec{j}_{cond}(r) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T(r) \rightarrow P_{cond} = -2\pi r L \lambda \frac{dT}{dr} \rightarrow \frac{dT}{dr} = \frac{hr_e}{\lambda r} (T_0 - T_e) \rightarrow$$

$$T(r) = \frac{hr_e}{\lambda} (T_0 - T_e) \ln \left(\frac{r}{r_i} \right) + T_i \rightarrow T_e \left(1 + \frac{hr_e}{\lambda} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right) \right) = \frac{hr_e}{\lambda} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right) T_0 + T_i \quad \text{D'où le résultat demandé}$$

$$\text{II.9) } \frac{P_{th}}{P_{th,iso}} = \frac{T_i - T_0}{x(T_e - T_0)} = \frac{1 + \frac{hr_e}{\lambda} \ln x}{x} = \frac{1}{x} + \frac{hr_i}{\lambda} \ln x$$

II.10) Il est **toujours plus efficace** d'isoler avec du polyuréthane car $\frac{P_{th}}{P_{th,iso}} > 1$ du moment que $x > 1$.

Avec du plâtre, l'isolation ne devient efficace qu'à partir de $r_e = 60 r_i = 1,2 \text{ m}$ C'est plutôt encombrant !

$$-\frac{1}{x_m^2} + \frac{\alpha}{x_m} = 0 \rightarrow x_m = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{hr_i} \quad \text{Concernant le plâtre, } x_m = 4,2 \rightarrow \lambda_2 = \mathbf{0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$