
DM N°3
Diagramme E-pH & thermochimie

Lycée LANGEVIN - WALLON

16 septembre 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 5 pages numérotées 1/5, 2/5, ... 5/5.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Le sujet comporte :

- 1 exercice d'annale de chimie.

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.



Fig. 1 – Carte mémoire de thermochimie : premier principe



Fig. 2 – Carte mémoire d'équilibres chimiques d'oxydo-réduction

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.

LE PHOTO-COPILLAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

UN RÉSULTAT NON ENCADRÉ NE SERA PAS PRIS EN COMPTE.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Présentation générale

Le hockey sur glace est un sport d'équipe se jouant sur une patinoire. L'objectif de chaque équipe est de marquer des buts en envoyant un disque de caoutchouc, appelé palet, à l'intérieur du but adverse situé à une extrémité de la patinoire. Les joueurs se déplacent en patins à glace et dirigent le palet à l'aide d'un bâton de hockey également appelé crosse. Cette dernière est composée de deux parties : le manche qui permet au joueur de tenir la crosse et la palette qui permet de taper dans le palet. Le terrain de jeu, la patinoire, mesure 60 mètres de long sur 30 mètres de large.

Ce sujet étudie les différents dispositifs intervenant lors de la pratique de ce sport. Le problème 1.1 fait intervenir la mécanique, les diagrammes potentiel-pH, la transformation et l'architecture de la matière. Le problème 1.2 fait intervenir la thermodynamique, la mécanique des fluides, les équilibres chimiques, l'induction et la conversion électromécanique.

1.1 Étude des différents outils utiles à la pratique du hockey sur glace

1.1.1 Étude des matériaux composant les cages de hockey

Les cages de hockey sont dotées de tiges en acier. Ce matériau est utilisé car les tiges de ces cages peuvent subir des impacts de palets à très hautes vitesses.

Document 2 – Le fer et ses propriétés

L'examen des propriétés du fer, qui est un métal gris, révèle qu'il n'est pas mécaniquement très performant.

Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. De plus, il est très peu résistant à la corrosion. Le fer pur existe sous différentes formes parmi lesquelles le fer α , qui est la forme stable à température ambiante et présente une structure cubique centrée et le fer γ , forme stable à température élevée et qui présente une structure cubique faces centrées. Le fer α a une masse volumique de $7,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ alors que celle du fer γ est de $7,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en insérant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Les aciers, par exemple, sont des alliages d'insertion fer-carbone. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une forte résistance aux chocs et à la déformation. Ils sont de plus recyclables.

Document 3 – Les alliages

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage.

Les alliages d'insertion sont obtenus en insérant des atomes dans les sites interstitiels de la structure cristallographique d'un métal. Dans des structures compactes, seuls des atomes de petits rayons tels que le carbone ($r = 77 \times 10^{-3} \text{ nm}$) peuvent occuper les interstices.

Données 1 :

- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau : $K_{s1} = 10^{-15}$ à 25°C ;
- Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans l'eau : $K_{s2} = 10^{-37}$ à 25°C ;
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

1. Le fer a pour symbole $^{56}_{26}\text{Fe}$. Donner la composition (nombre de protons, de neutrons et d'électrons) d'un atome de cet élément.
2. Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental en nommant les règles et le principe utilisés.
3. Le fer peut passer de la forme fer α à la forme fer γ . Quel nom donne-t-on à ce type de transformation ?

L'austénite est un alliage dans lequel le fer peut adopter une structure de type cubique à faces centrées.

4. Déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté N .
5. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille a vaut $3,7 \times 10^{-10} \text{ m}$.
6. Vérifier que le rayon d'un atome de fer γ est d'environ $1,3 \times 10^{-10} \text{ m}$.
7. Reproduire une structure cubique à faces centrées sur votre copie. À l'aide de croix rouges, indiquer la position des sites octaédriques.
8. Quel doit-être le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage ?
9. Comparer cette valeur au rayon d'un atome de carbone. Quel peut être l'effet de l'insertion d'un atome de carbone dans la maille ?

On considère l'élément fer sous les formes suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

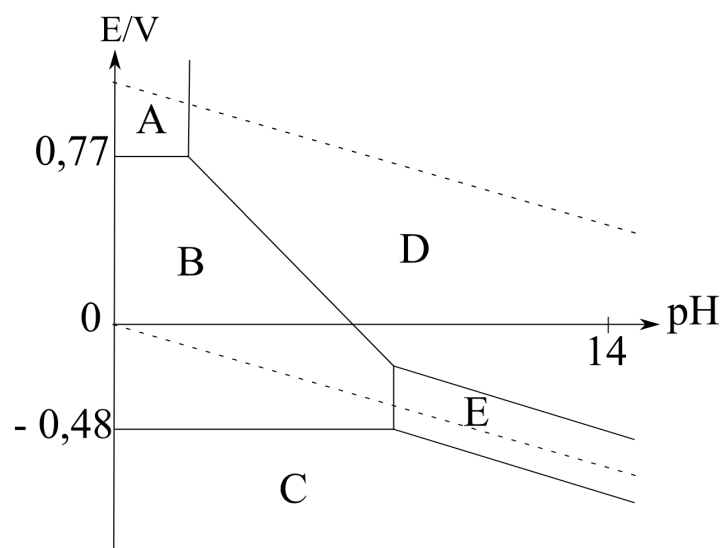


Fig. 1.1 – Diagramme potentiel-pH du fer : la concentration choisie en espèce dissoute est de $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; le diagramme potentiel-pH de l'eau (couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) est indiqué en pointillés

10. Établir et justifier à quelles espèces chimiques appartiennent les domaines A, B, C, D et E de la figure 1.1.
11. Déterminer le potentiel standard du couple B / C.

12. À quelle valeur de pH la frontière entre B et E est-elle positionnée ?
13. Sur les patinoires, les cages de hockey sont en contact avec la glace. Quels sont les avantages d'utiliser des cages en acier et non en fer pur ? Pourquoi vaut-il mieux peindre les cages ? Une réponse détaillée utilisant les figures et les documents précédents est attendue.

1.2 Étude de la patinoire

1.2.1 Étude d'un fluide réfrigérant

Document 7 – l'éthylène glycol

L'éthylène glycol est surtout utilisé comme composé antigel ou liquide de transfert de chaleur que ce soit pour les radiateurs d'automobiles, les systèmes de refroidissement tels que les tapis glaciers ou le dégivrage des avions. L'éthylène glycol est un liquide incolore, inodore et relativement peu volatil. Il est complètement miscible avec l'eau.

L'éthylène glycol présent dans l'environnement est issu principalement de sources anthropiques. Les rejets d'éthylène glycol les plus importants dans l'environnement proviennent des opérations de dégivrage des avions qui tombent sur le sol et atteignent éventuellement le milieu aquatique. D'autres sources de rejets dans l'eau sont les industries de pâtes et papiers et de l'acier. Les rejets dans l'atmosphère se produisent lors de la production de l'éthylène glycol, pendant le traitement du gaz naturel et lors de la fabrication des peintures et revêtements. L'éthylène glycol est également injecté sous terre pour en disposer après les opérations de traitement du gaz naturel. Une fois dans l'environnement, l'éthylène glycol se disperse surtout dans les eaux de surface et souterraines. Il ne se bioaccumule pas et ne persiste pas dans le milieu, surtout à cause de la biodégradation. On estime sa demi-vie dans l'air, l'eau, les eaux souterraines et le sol habituellement de 0,35 à 3,5 jours, de 2 à 12 jours, de 4 à 24 jours et de 2 à 12 jours, respectivement, mais ces plages peuvent être dépassées selon les conditions du milieu. L'éthylène glycol se biodégrade rapidement dans le milieu aquatique et peut donc contribuer à l'appauvrissement en oxygène dissous des eaux réceptrices.

*Extrait de la loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire
- État de la science pour l'éthylène glycol (2000)*

Données 2 :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de différentes espèces chimiques (supposées indépendantes de la température et de la pression) :

Espèce chimique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(\text{g})}$ ^a	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\text{l})}$,
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-51,0	-285	-392	-460

Relation de VAN'T HOFF :

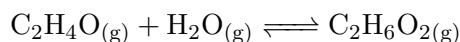
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

avec K° la constante d'équilibre, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température (en K) et $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction (en J · mol⁻¹).

^a. Oxyde d'éthylène

L'éthylène glycol (formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) s'obtient traditionnellement par hydrolyse de l'oxyde

d'éthylène (formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) en présence d'un grand excès d'eau selon la réaction :



Cette réaction est catalysée. Elle s'effectue à la température $T_1 = 400 \text{ K}$ et sous une pression $P = 15,0 \text{ bar}$. Le rendement de cette réaction peut atteindre 90 %. À $T_1 = 400 \text{ K}$, la constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1^\circ = 2,0 \times 10^4$.

14. Quel est le milieu naturel le plus susceptible de subir les effets de l'éthylène glycol ?
15. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.
16. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
17. On réalise cette réaction à une température T_2 supérieure à T_1 . Déterminer l'expression de la nouvelle constante d'équilibre notée K_2° en fonction de K_1° , des températures T_1 et T_2 , de l'enthalpie standard de réaction et de la constante des gaz parfaits.
18. ★ **Pour les 5/2 :** Pour la synthèse de l'éthylène glycol, les industriels ont choisi :
 - de fixer la température à $T_1 = 400 \text{ K}$;
 - de fixer la pression à $P = 15,0 \text{ bar}$;
 - d'ajouter un catalyseur ;
 - de travailler en présence d'un grand excès d'eau.

Analyser et discuter ces quatre choix faits par les industriels pour la synthèse de l'éthylène glycol.