

Devoir Surveillé 2

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

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

ATTENTION : - La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
 - Les encres vertes et violettes sont interdites.
 - Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

Aide aux applications numériques			
$\sqrt[2]{\frac{2,24 \cdot 10^{-21}}{48,0}} = 6,8 \cdot 10^{-12}$	$\sqrt[3]{\frac{2,24 \cdot 10^{-21}}{48,0}} = 3,6 \cdot 10^{-8}$	$\frac{3,6}{\sqrt{2}} = 2,5$	$3,6 \times \sqrt{2} = 5,1$
$\frac{4 \times 1,5}{\pi \times 6^2} = 5,3 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1,5}{\pi \times 6^2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$	$\frac{5,3 \times 6 \times 1,1}{2} = 17,5$	$\frac{1,3 \times 6 \times 1,1}{2} = 4,3$
$\frac{2,5 \times 9,3}{6} = 3,9$	$\frac{6,1 \times 3}{5} = 3,7$	$12\pi = 37,7$	$2^8 = 256$
$\frac{3,2}{3} = 1,1$	$\frac{6,0}{1,35} = 4,4$	$\frac{1,35}{6,0} = 0,225$	$\frac{1,65}{3,0} = 0,55$
$\frac{30}{165} = 0,18$	$\frac{1,65 \times 4,4}{1,9} = 3,9$	$\frac{1,9}{1,65 \times 4,4} = 0,26$	$\frac{6,0}{8,36} = 0,72$
$\frac{7,2 \times 4,18}{4 \times 1,43} = 5,2$	$\ln(7) = 2$		

I) Chauffage du complexe de la patinoire

De nombreuses villes disposent de centres aquatiques permettant la pratique d'activités ludiques ou sportives. La construction ou la rénovation de ces centres aquatiques s'accompagne d'exigences de développement durable d'où, par exemple, le recours à des solutions innovantes de chauffage de l'eau des bassins.

Cette partie étudie le principe du procédé Degrés Bleus® de la société Suez. Ce procédé consiste en la récupération d'une partie de l'énergie thermique des eaux usées (véhiculées dans les collecteurs d'égouts), dont la température peut varier approximativement entre 15 et 23 °C selon le mois de l'année. Un échangeur thermique est ainsi directement placé dans les collecteurs, comme illustré **Figure 1**. Ce système a été mis en place pour la première fois au centre aquatique de Levallois-Perret en 2010.

Le schéma de principe de l'installation est représenté **Figure 2**. Il est constitué de trois modules : l'échangeur thermique placé dans les collecteurs d'eaux usées, la pompe à chaleur (PAC) et le ballon tampon d'eau chaude de 700 L. On ne s'intéressera ici qu'au fonctionnement de la PAC.

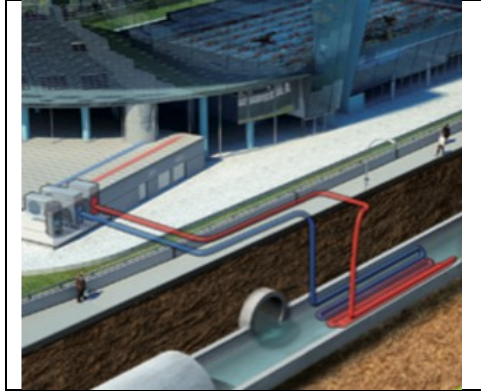


Figure 1

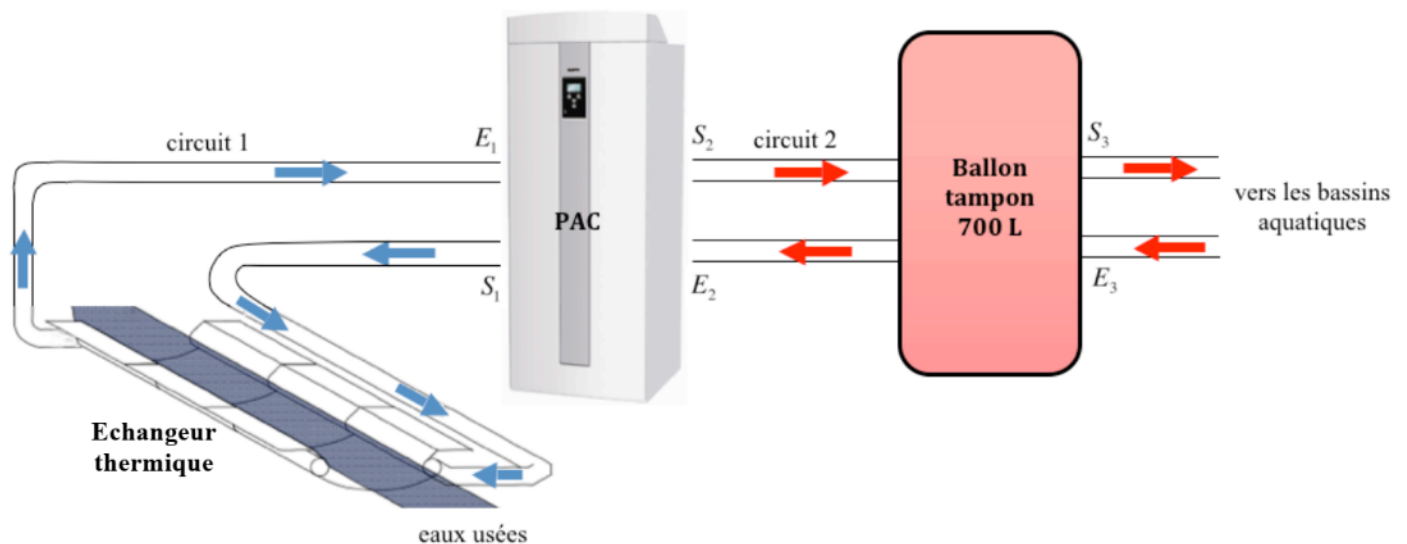


Figure 2

I.1) Etude d'une pompe à chaleur idéale

Le principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur est rappelé **Figure 3**. Le cycle est supposé réversible. Au contact de la source froide de température T_f , le fluide se vaporise complètement, il est ensuite comprimé par le compresseur et se liquéfie dans le condenseur, au contact de la source chaude de température T_c . Il est ensuite détendu dans le détendeur.

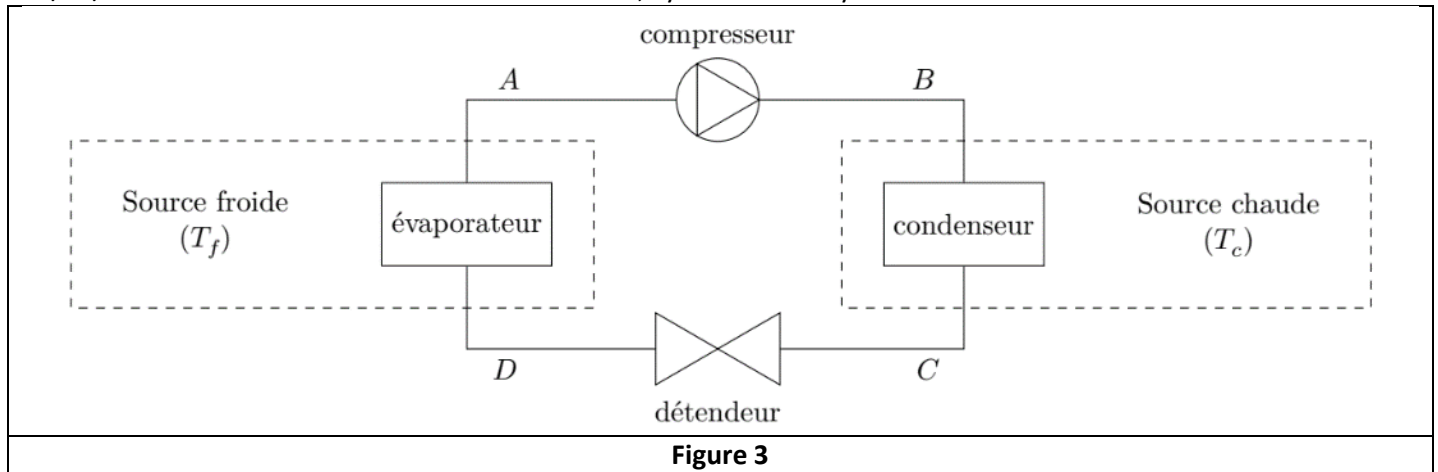
Par transfert thermique, le fluide reçoit une énergie Q_f de la part de la source froide et Q_c de la part de la source chaude. Le fluide reçoit un travail W de la part du compresseur. Le détendeur est calorifugé et ne présente pas de pièces mobiles.

Q1. On définit l'efficacité (ou COP pour COefficient de Performance) η de la pompe à chaleur selon : $\eta = -\frac{Q_c}{W}$.

Préciser et expliquer le signe des grandeurs algébriques Q_f , Q_c et W . Expliquer alors l'expression de COP.

Q2. En raisonnant sur un cycle fermé réversible. A l'aide des premiers et deuxièmes principes de la thermodynamique, établir l'expression de η en fonction de T_f et T_c .

Q3. Calculer η pour $T_f = 17^\circ\text{C}$ et $T_c = 47^\circ\text{C}$. Commenter la valeur obtenue.



I.2) Étude de la pompe à chaleur du centre aquatique

Q4. Établir le premier principe de la thermodynamique pour un écoulement stationnaire unidimensionnel d'un système à une entrée et une sortie. On fera intervenir des grandeurs massiques que l'on prendra soin de définir et de positionner sur un schéma illustratif. Les systèmes (ouvert ou fermé) y seront clairement distingués par leurs frontières à deux instants t et $t + dt$. Les travaux des forces de pression d'admission et de refoulement seront clairement explicités.

On néglige dans la suite toute variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle.

La page suivante présente, dans le diagramme des frigoristes (P, h), le cycle réversible de la PAC du centre aquatique de Levallois-Perret pour un fonctionnement nominal typique en période froide (janvier-février). Le fluide frigorigène est du tétrafluoroéthane R134A. Les isothermes sont gradués en $^{\circ}\text{C}$; les isochores sont repérés par $v = \text{en } \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; les isentropiques sont marqués avec $s = \text{en } \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; les isotitres $x =$ sont gradués sur l'échelle des abscisses.

La puissance prélevée à la source froide est $\dot{Q}_f = 60 \text{ kW}$.

Q5. Identifier (type de transformation et lieu de la transformation) et justifier la nature des quatre transformations $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 1$ du cycle.

Q6. Tracer le même cycle dans le diagramme entropique (T, s) fourni en Annexe 1.

Q7. Proposer trois manières différentes de retrouver le titre massique du fluide au point 6.

Q8. Quel est l'intérêt de la transformation $7 \rightarrow 1$? Quel est l'intérêt de la transformation $4 \rightarrow 5$?

Q9. Appliquer le premier principe lors de l'étape $6 \rightarrow 1$. À l'aide d'une lecture graphique, en déduire le débit massique $\dot{D}_m$ du fluide caloporteur de la pompe à chaleur.

Q10. Appliquer le premier principe lors de l'étape $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 5$. À l'aide d'une lecture graphique, en déduire l'efficacité théorique η_{th} de la pompe à chaleur.

Q11. La puissance réellement fournie au compresseur est $P = 19 \text{ kW}$. Calculer l'efficacité réelle de la pompe à chaleur et conclure quant au calcul de la question précédente.

I.3) Dimensionnement simplifié de l'échangeur du collecteur

L'échangeur repose sur le fond de la conduite cylindrique d'eaux usées, comme indiqué Figure 4b. La Figure 4a présente un tronçon d'échangeur de 1m de longueur. On réalise ainsi un module d'échangeur de longueur L_0 par la mise en série de tronçons de 1m.

Après mise en série des tronçons, le fluide circule dans un module selon le schéma technique de la Figure 4c (vue de dessus du module). Il se réchauffe progressivement au contact des eaux usées, de température T_e supposées uniforme. On supposera pour simplifier que l'échange thermique se fait uniquement sur la partie métallique incurvée ce qui correspond, d'après la Figure 4c, à 2 aller-retours, soit $N = 4$ passages du fluide sur la longueur du tronçon considéré. Le module est donc équivalent au schéma théorique de la Figure 5.

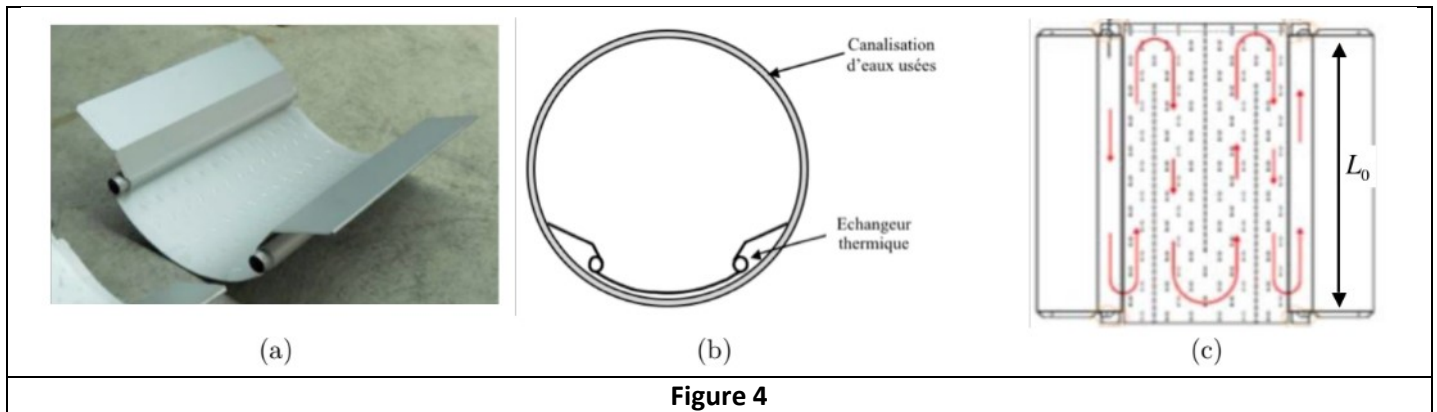


Figure 4

Les hypothèses suivantes sont formulées :

- l'écoulement est supposé, parfait, permanent, unidimensionnel, de variation d'énergie cinétique négligeable. On note D_{m0} le débit massique dans un module, $c_e = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la capacité thermique massique du fluide assimilé à de l'eau.
- La température T du fluide ne dépend que de x . Le fluide entre à la température T_i et ressort à la température T_f .

- Le fluide à la température $T(x)$ reçoit, pour une longueur dx , une puissance thermique linéique :

$$p_{th} = \alpha(T_e - T(x)) \text{ avec } \alpha = 143 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

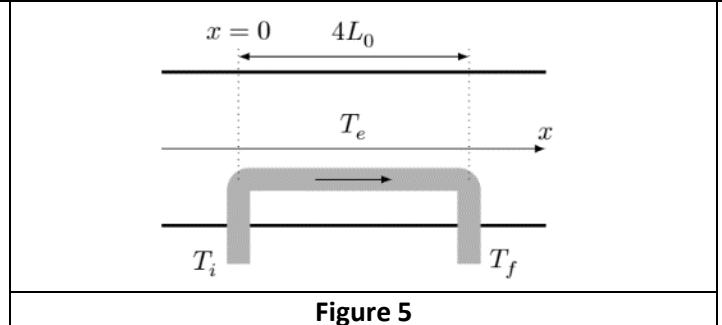


Figure 5

Détermination de $T(x)$ dans un module

- Q12.** En explicitant la variation d'enthalpie sur une tranche élémentaire de canalisation de longueur dx , montrer que l'équation différentielle satisfaite par $T(x)$ peut s'écrire :

$$\frac{dT}{dx} + aT(x) = aT_e$$

On exprimera a en fonction de D_{m0} , α et c_e .

- Q13.** Montrer que $T(x)$ s'écrit sous la forme :

$$T(x) = T_e + A \exp\left(-\frac{x}{l_c}\right)$$

On exprimera A et l_c en fonction de D_{m0} , α , c_e , T_i et T_e . Quelle est la signification physique de l_c ?

Détermination de la longueur totale L de l'échangeur

On impose $T_e = 16^\circ\text{C}$, $T_i = 12,5^\circ\text{C}$ et $T_f = 15,5^\circ\text{C}$. Ces températures correspondent au fonctionnement hivernal envisagé. En tenant compte des pertes thermiques dans les canalisations du circuit 1 (Figure 2), les températures T_{E1} et T_{S1} du circuit 1 en entrée et en sortie de l'évaporateur de la pompe à chaleur sont $T_{E1} = 15,0^\circ\text{C}$ et $T_{S1} = 13,0^\circ\text{C}$.

- Q14.** L'évaporateur étant supposé parfaitement calorifugé, montrer que le débit massique D_{m1} de l'eau peut s'exprimer sous la forme :

$$D_{m1} = -\frac{\dot{Q}_f}{c_e(T_{S1} - T_{E1})}$$

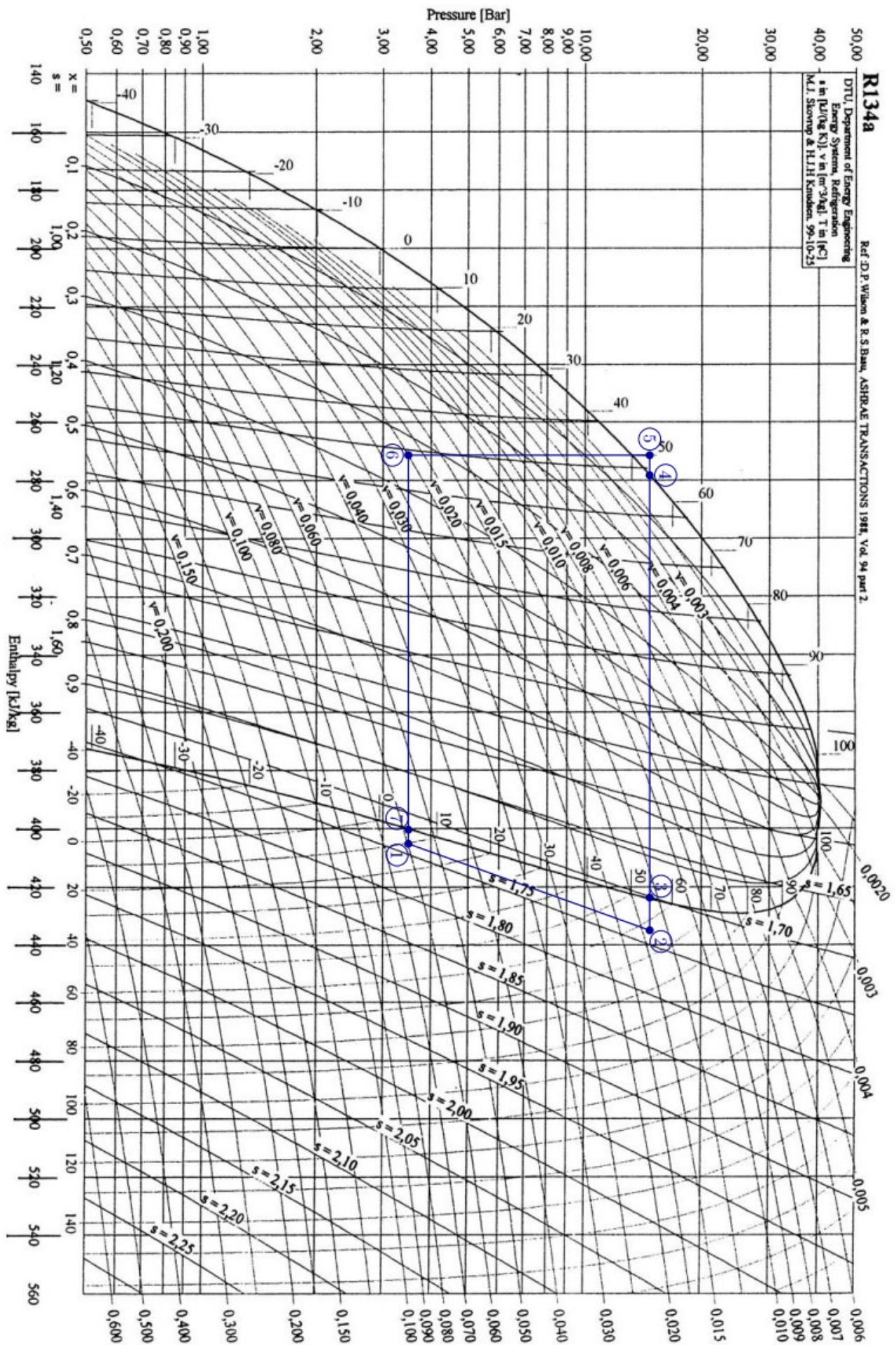
Faire l'application numérique.

- Q15.** L'installation est constituée de $N_m = 45$ modules indépendants (donc correspondant à une association parallèle) posés les uns à la suite des autres sur une longueur totale L . Exprimer D_{m0} en fonction de D_{m1} et N_m .

- Q16.** Au bout de quelle longueur, le fluide a-t-il atteint la température T_f ? En déduire l'expression de L_0 .

- Q17.** Exprimer L en fonction de l_c , T_i , T_f , T_e et N_m . Faire l'application numérique. Conclure.

- Q18.** Le calcul d'une installation constituée d'un seul module aurait donné une longueur d'échangeur équivalente. Pourquoi cette solution n'a-t-elle pas été retenue ?



II) Enregistrement d'un match de hockey

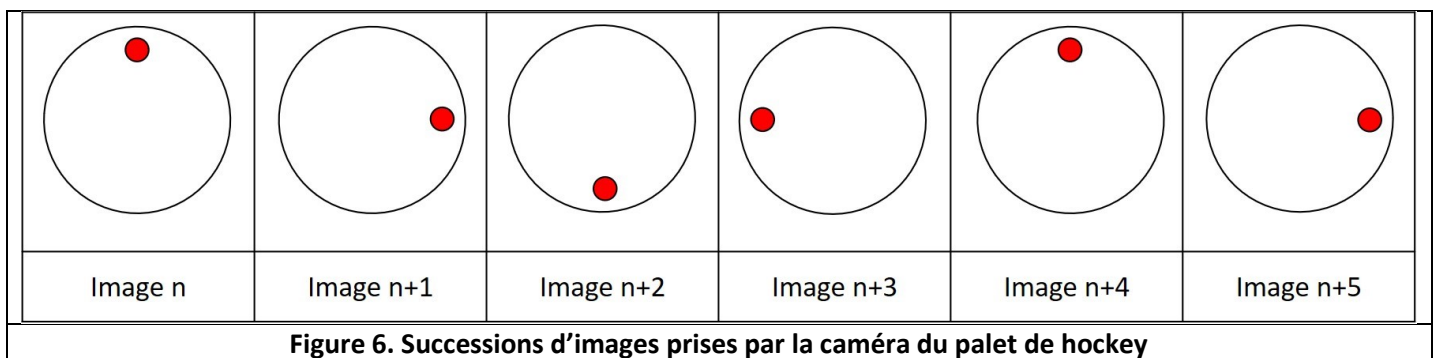
La première étape pour tout enregistrement vidéo ou audio et donc le stockage de données numérique est celle de la numérisation.

II.1) Enregistrement de l'image

La caméra utilisée pour le match de hockey enregistre 24 images par seconde. Pour comprendre le mouvement du palet de hockey, et notamment retrouver sa vitesse de rotation au cours d'un tir, on positionne sur le palet une pastille rouge, dont on suit le mouvement au cours du temps grâce à la caméra, image par image, comme expliqué sur la Figure 6.

Q19. Sur la Figure 6, quelle est la fréquence de rotation du palet ? En déduire la vitesse de rotation.

Q20. En pratique, il est impossible de mesurer une vitesse de rotation supérieure à 75 rad.s^{-1} . Pourquoi cela ? Que se passe-t-il visuellement si on dépasse cette vitesse ?



II.2) Enregistrement du son

On souhaite enregistrer le son du match de hockey avec une haute fidélité. Le signal à échantillonner possède des harmoniques très élevées, qui risquent de nuire à la qualité de l'enregistrement. Avant la numérisation, le signal doit être filtré. Le Document 1 fournit les spécifications du LMF100, qui est un composant intégré. Il réalise différents types de filtrages, selon les branchements qu'on lui applique. Dans ce document, la grandeur s est égale à $j\omega$ où ω est la pulsation des signaux sinusoïdaux et $j^2 = -1$.

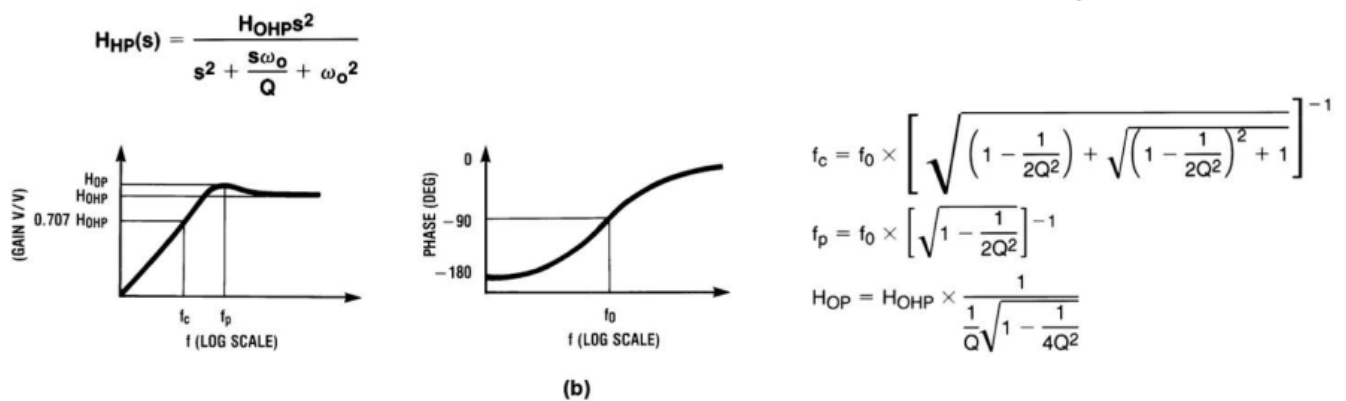
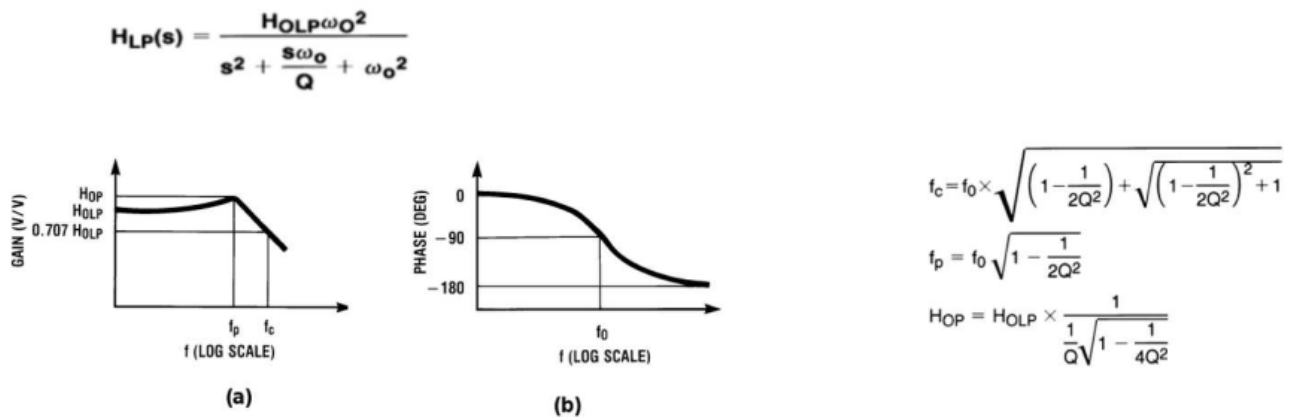
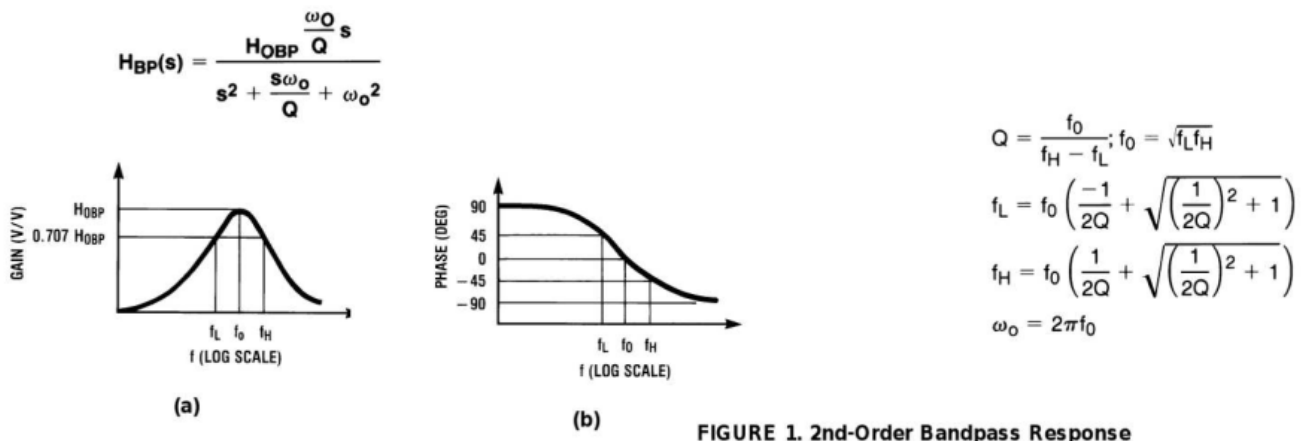
Q21. Quel type de filtre doit-on utiliser et pourquoi ? Préciser la bande de fréquences qu'il doit sélectionner.

Q22. Proposer une valeur de la fréquence d'échantillonnage adaptée à la situation.

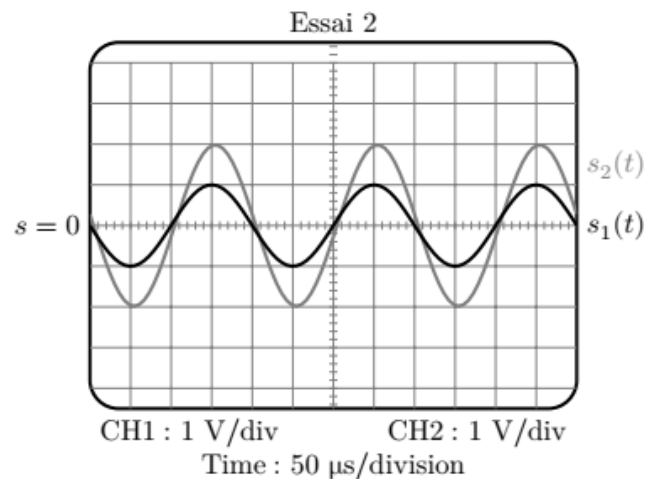
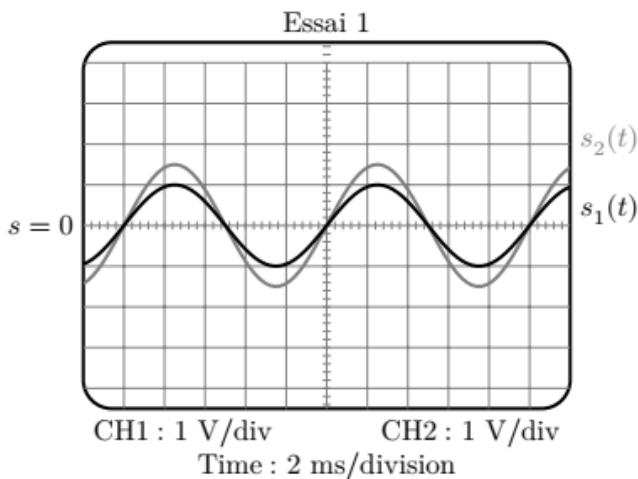
Quatre essais ont été réalisés en laboratoire, à quatre fréquences différentes, avec un filtre d'ordre 2 réalisé avec le LMF100. Sur les quatre oscillogrammes relevés Figure 7, $s_2(t)$ désigne la tension de sortie du filtre et $s_1(t)$ la tension d'entrée.

Q23. Pour chaque essai, relever la fréquence, le gain en amplitude, ainsi que le déphasage entre l'entrée et la sortie du filtre. En déduire la nature du filtre testé.

Q24. En se basant sur l'essai 3, déterminer ses caractéristiques : fréquence propre, f_0 et facteur de qualité, Q . Comment peut-on en déduire la fréquence de coupure, f_c ?



Document 1. Filtres réalisables avec le LMF100



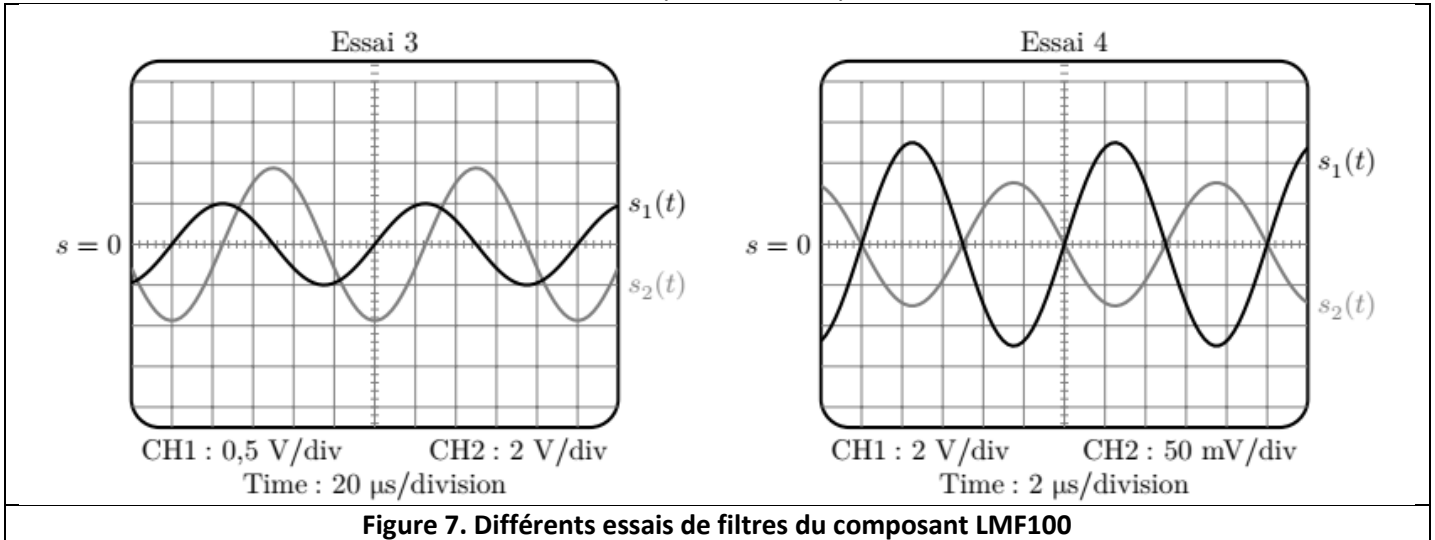


Figure 7. Différents essais de filtres du composant LMF100

II.3) Convertisseur Analogique Numérique de type “série”

Les signaux du monde réel sont analogiques, pour les transformer en signaux numériques on utilise un convertisseur numérique analogique, noté CAN par la suite.

Au cœur de tous les convertisseurs se trouve un compteur (noté F sur la Figure 8), commandé par un signal d'horloge (noté D) qui incrémente le compteur à chaque bip d'horloge (le compteur est lui-même commandé par une logique de commande notée E). La fréquence du signal d'horloge est de l'ordre de quelques GHz, on la suppose parfaitement stable. Le compteur compte à partir de zéro, dès que la commande de compter lui a été donnée, au rythme imposé par le signal d'horloge. Il fournit en sortie un nombre codé sur N bits.

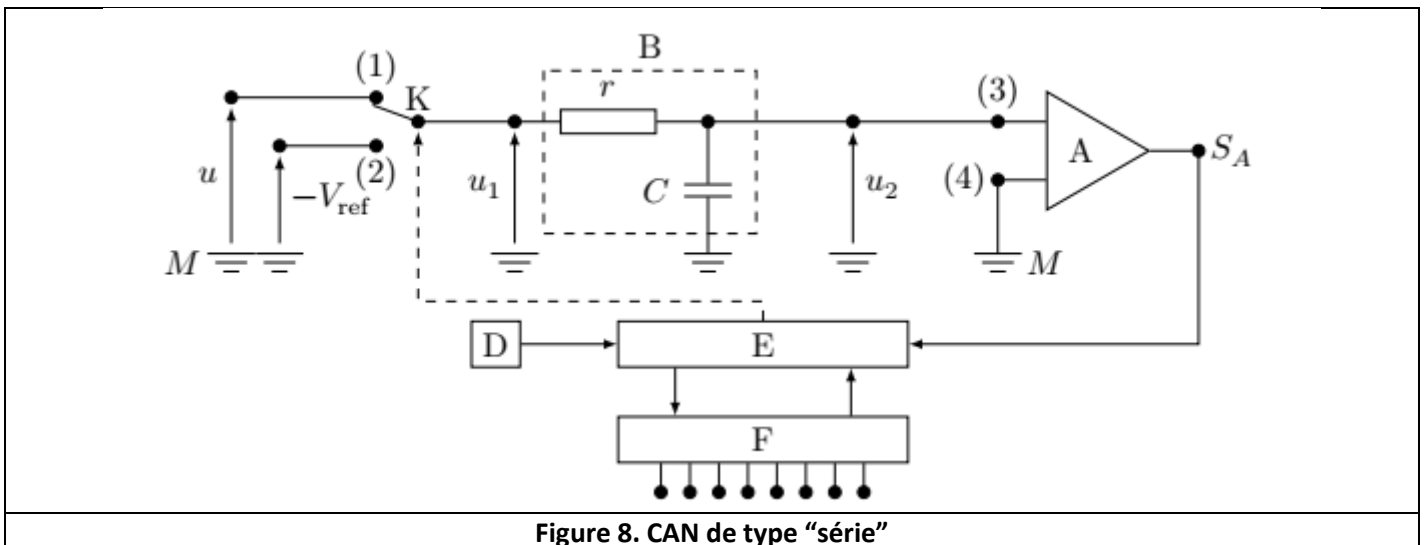


Figure 8. CAN de type “série”

Q25. Avec quelle précision maximale mesure-t-on une durée à l'aide d'un compteur dont le signal d'horloge a une fréquence $f_{ck} = 1\text{GHz}$?

La tension positive u dont la valeur est comprise entre 0V et V_{ref} ($V_{ref} = 2\text{V}$), supposée constante pendant la durée de la numérisation, est convertie en un nombre s_N .

Le convertisseur est composé d'un circuit (r, C) formant le bloc B, d'un comparateur A, et d'éléments intégrés parmi lesquels le bloc logique de commande E, le générateur de signal d'horloge D et le compteur sur N bits F.

Les résistances d'entrée des blocs A, E et F sont infinies.

Le module A compare (Figure 9) les potentiels des nœuds (3) et (4). Lorsque $V_{(3)} > V_{(4)}$, son potentiel de sortie V_{SA} est au niveau haut, de sorte que $v_{SA} = V_{SA} - V_M = 5V$. Lorsque $V_{(3)} < V_{(4)}$, son potentiel de sortie est au niveau bas ($v_{SA} = 0V$). Il commande ainsi le bloc logique E. L'interrupteur K est commandé par le bloc logique E, ce qui est symbolisé par un trait pointillé.

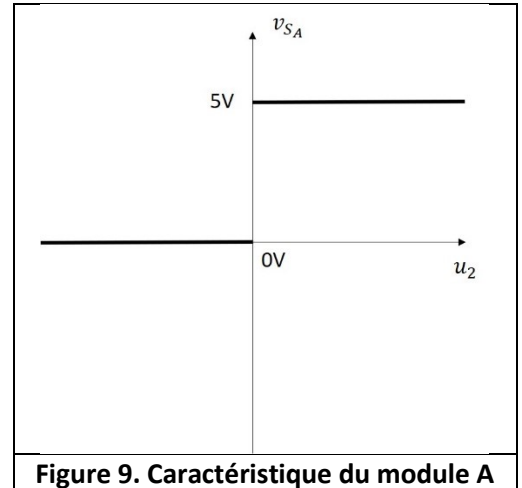


Figure 9. Caractéristique du module A

Q26. Partant d'une situation où le condensateur est déchargé, E commande à l'instant $t = 0$ la mise en position (1) de l'interrupteur K. L'interrupteur reste dans cette position pendant une durée $t_1 = \frac{2^N - 1}{f_{ck}}$ qui correspond à un cycle complet de comptage du compteur sur N bits. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par u_2 peut s'écrire :

$$\tau \frac{du_2}{dt} + u_2 = u_1$$

Faire apparaître une constante τ , homogène à un temps, caractéristique du bloc B.

Q27. Étudier u_2 en fonction du temps entre $t = 0$ et t_1 .

Pour toute la suite, on choisit les valeurs de r et C de sorte que $t_1 \ll \tau$.

Q28. Montrer alors que l'expression de u_2 en fonction du temps peut se simplifier en $\frac{du_2}{dt} = \frac{u_1}{\tau}$. Quelle est alors la fonction du bloc B ?

Q29. Que vaut v_{SA} entre 0 et t_1 ?

Le bloc de commande fait basculer l'interrupteur K en position (2) à l'instant t_1 et déclenche le comptage. Celui-ci dure jusqu'à l'instant $t_1 + t_2$ tel que le signal v_{SA} soit modifié.

Q30. Exprimer t_2 en fonction de u , t_1 et V_{ref} .

Q31. Représenter sur un même graphe u_2 et u_1 en fonction du temps, entre $t = 0$ et $t = t_1 + t_2$.

Q32. Quelle est la durée maximale de la conversion analogique numérique pour un convertisseur 8 bits commandé par un signal d'horloge de fréquence $f_{ck} = 1GHz$?

En déduire une condition sur la fréquence des signaux qu'on peut numériser avec un tel convertisseur. Commenter.

III) Matériel pour un match de hockey

III.1) La lame de patin

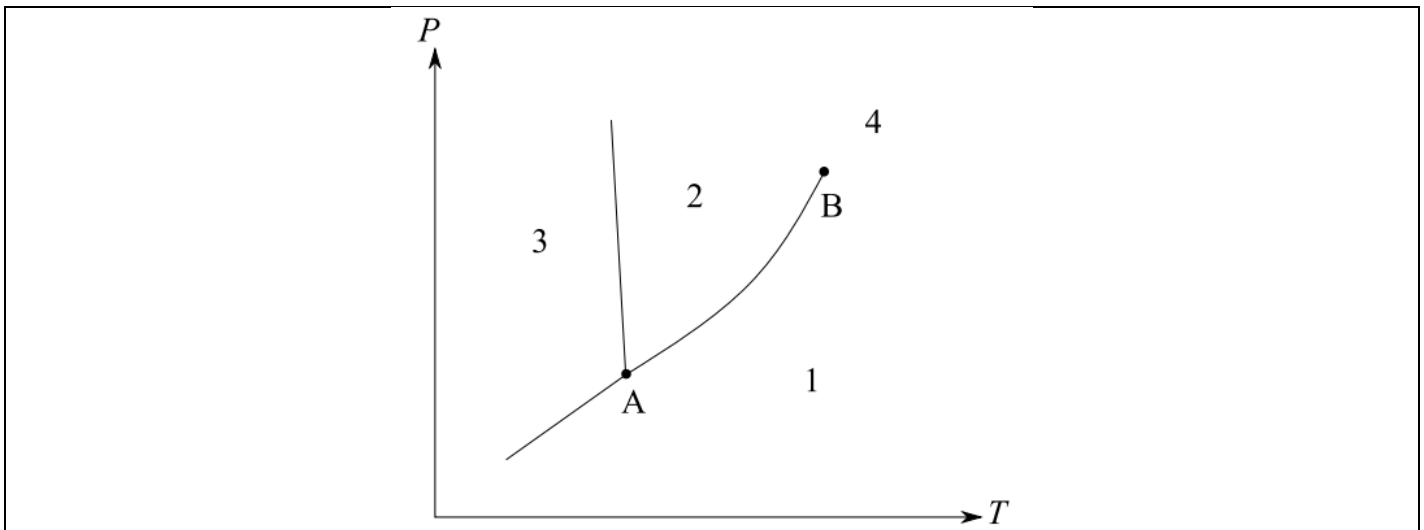


Figure 10. Diagramme de phases (P, T) de l'eau

Q33. Lors du déplacement des joueurs de hockey sur la glace, la lame du patin crée une fine couche d'eau liquide à la surface de la glace. Donner une cause physique à sa création.

III.2) Le glissement du palet

Un liquide newtonien, de viscosité dynamique η , incompressible et indilatable, s'écoule entre deux plans infinis parallèles distants de h et orthogonaux à l'axe Oz des coordonnées (Figure 11). Le plan en $z = 0$ est immobile alors que le plan en $z = h$ est en translation rectiligne uniforme à la vitesse $\vec{v}$ dans la direction Ox de vecteur unitaire $\vec{u}_x$.

On suppose que le régime permanent est atteint, que la pression est uniforme et que le profil de vitesse est linéaire selon Oz .

Notations : $\vec{v} = v\vec{u}_x$; champ des vitesses dans le fluide : $\vec{V} = V(z)\vec{u}_x$
Le plan supérieur est alors soumis à une force surfacique de frottement qui s'applique sur la face en contact avec le liquide newtonien :

$$\vec{f}_s = -\eta \frac{\partial V}{\partial z}(h)\vec{u}_x$$

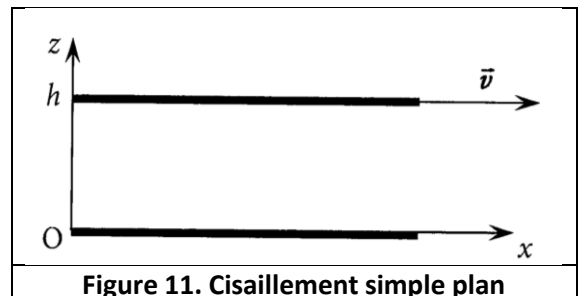


Figure 11. Cisaillement simple plan

Q34. Donner la valeur de la vitesse $\vec{V}$ du fluide en $z = 0$ et $z = h$. En supposant que la vitesse varie linéairement dans le fluide, en déduire l'expression du champ des vitesses $\vec{V}$ dans le fluide en fonction de v , h et z .

Q35. Etablir l'expression de la force de frottement subie par une section carrée de côté a du plan supérieur.

Un palet de hockey sur glace de masse m est lancé sur une surface plane de glace avec une vitesse initiale horizontale $v_0\vec{u}_x$ dans la direction Ox de vecteur unitaire $\vec{u}_x$. Pour simplifier, on suppose que son mouvement est un mouvement de translation. On note v la composante sur Ox du vecteur vitesse $\vec{v}$ du palet. Le palet a la forme d'un disque de 2,54 cm d'épaisseur et 7,62 cm de diamètre.

Q36. Faire l'inventaire des forces subies par le palet en négligeant les frottements de l'air et les représenter sur un schéma.

Q37. On suppose d'abord que la force de frottement $\vec{T}$ est du type frottement fluide visqueux : $\vec{T} = -\alpha\vec{v}$. Exprimer α en fonction de η , h et a . En appliquant le principe fondamental de la dynamique, établir l'expression de la vitesse du palet en fonction du temps. Tracer l'allure du graphe correspondant.

III.3) Le fer composant les cages de hockey

Données

- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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.

Q38. 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.

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 $8,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

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 2. Le fer et ses propriétés

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 ($r = 77 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) peuvent occuper les interstices.

Document 3. Les alliages

Source : Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète (édition Dunod 2013)

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

Q39. Dessiner une maille de cette structure.

Q40. Déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté N .

Q41. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille a vaut $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Q42. Sachant que les sphères figurant les atomes sont en contact suivant la diagonale d'une face de la maille, vérifier que le rayon d'un atome de fer γ est d'environ $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Q43. Sur le dessin de la maille, à l'aide de croix rouges, indiquer la position des sites octaédriques.

Q44. Quel doit-être le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage ?

Q45. 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 ?

IV) Etude d'un antigel

Données

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

Espèce chimique	$C_2H_4O^{(1)} (g)$	$H_2O (g)$	$C_2H_6O_2(g)$	$C_2H_6O_2(l)$
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	- 51,0	- 285	- 392	- 460

⁽¹⁾ Oxyde d'éthylène

Relation de Van't Hoff :

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

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

- Potentiels standards à 25°C : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

$$E_1^0 = 1,33V$$

Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E_2^0 = 0,77V$$

$CO_2, H_2O/C_2H_6O_2$

$$E_3^0 = -0,24V$$

- En solution aqueuse les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont orangés, et les ions Cr^{3+} sont verts.

- Le diphenylamine sulfonate de baryum est un indicateur de fin de réaction utilisé en oxydoréduction : sa forme réduite est incolore et sa forme oxydée rouge-violacée, le potentiel standard du couple est 0,80 V.

IV.1) Etude thermodynamique

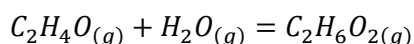
L'éthylène glycol est surtout utilisé comme composé antigel ou liquide de transfert de chaleur que ce soit pour les radiateurs d'automobiles, les systèmes de refroidissement tels que les tapis glaciers ou le dégivrage des avions. L'éthylène glycol est un liquide incolore, inodore et relativement peu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

Document 4. L'éthylène glycol

Source : Extrait de la loi canadienne sur la protection de l'environnement

L'éthylène glycol (formule brute $C_2H_6O_2$) s'obtient traditionnellement par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène (formule brute C_2H_4O) 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 %.

A $T_1 = 400 \text{ K}$, la constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1 = 2,0 \cdot 10^4$.

Q46. Quel est le milieu naturel le plus susceptible de subir les effets de l'éthylène glycol ?

Q47. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.

Q48. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Expliquer le choix de la température T_1 .

- Q49.** 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. K_2 sera-t-il plus grand ou plus petit que K_1 ?
- Q50.** Expliquer le choix de la pression P .
- Q51.** Exprimer le quotient de réaction en fonction de la pression partielle des gaz, puis en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants.
- Q52.** Expliquer le fait que les industriels décident de travailler en présence d'un grand excès d'eau.
- Q53.** On appelle α le taux de conversion d'oxyde d'éthylène. On suppose que la quantité de matière initiale d'eau est 10 fois plus importante que celle d'oxyde d'éthylène. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , P , P^0 . Retrouver les résultats de la question 47.
- Q54.** La réaction étant catalysée, on peut supposer qu'elle se déroule rapidement. Les échanges de chaleur n'ont alors pas le temps de se faire. Comment pourrait-on déterminer la température T_f de fin de réaction ?

IV.2) Dosage d'un antigel

Une solution aqueuse S est obtenue en diluant 200 fois un antigel commercial. On se propose de doser la solution S ; on note c_3 la concentration molaire en glycol de la solution S et C la concentration molaire en glycol de l'antigel. Le protocole est donné dans le Document 5.

Etape A :

- dans un erlenmeyer introduire un volume $V_1 = 10,0\text{mL}$ de dichromate de potassium, $(2K^+, Cr_2O_7^{2-})$, de concentration molaire $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot L^{-1}$ puis ajouter lentement en agitant et en refroidissant 5 mL d'acide sulfurique concentré ;
- ajouter un volume $V_3 = 10,0\text{mL}$ de solution S à doser ;
- porter le milieu réactionnel au bain-marie bouillant pendant 30 minutes (l'erlenmeyer est équipé d'un réfrigérant à air permettant de condenser les vapeurs éventuelles).

Etape B :

- refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, ajouter environ 50 mL d'eau en rinçant les parois de l'erlenmeyer puis en agitant et en refroidissant 3,5 mL d'acide phosphorique concentré ;
- ajouter alors quelques gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum, indicateur de fin de réaction, doser par une solution d'ions fer(II), Fe^{2+} , de concentration molaire $c_2 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot L^{-1}$ jusqu'au vert franc de la solution dans l'erlenmeyer.

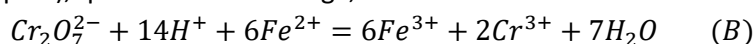
Document 5. Protocole du dosage

- Q55.** Donner les demi-équations électroniques des différents couples rédox $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$, (Fe^{3+}/Fe^{2+}) , $(CO_2, H_2O/C_2H_6O_2)$ intervenant dans ce dosage.

Le dichromate est initialement en excès. Pendant la première réaction (étape A), le glycol en consommé une partie.

L'équation bilan s'écrit : $5Cr_2O_7^{2-} + 40H^+ + 3C_2H_6O_2 = 10Cr^{3+} + 29H_2O + 6CO_2$ (A)

La deuxième réaction (étape B), qui est celle du dosage, sert à doser le dichromate restant selon :



La fin du dosage est détectée quand l'indicateur devient incolore (forme réduite) et que la solution prend la couleur de Fe^{2+} . On admet que ces réactions sont totales.

- Q56.** Dresser le tableau d'avancement de chacune des réactions.

- Q57.** Montrer qu'à l'équivalence, on peut établir la relation suivante entre les quantités de matière de glycol, $n(E)$, d'ions dichromate, $n(Cr_2O_7^{2-})$ et d'ions fer (II), $n(Fe^{2+})$, introduits à l'équivalence :

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = 5 \frac{n(E)}{3} + \frac{n(Fe^{2+})}{6}$$

- Q58.** Le volume de solution d'ions fer (II) versé à l'équivalence est $V_{eq} = 9,30\text{mL}$. En déduire la concentration molaire c_3 en glycol de la solution S puis celle, C , de l'antigel commercial.

