

Épreuve de physique-chimie

Durée 2h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

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 justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à **encadrer les résultats de leurs calculs**.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance

Éléments de cristallographie concernant une variété allotropique du fer

Un des isotopes de l'élément fer a pour représentation $^{56}_{26}\text{Fe}$.

1. Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Fe, pour cet isotope.
2. La masse molaire exacte de l'élément fer est de $55,847 \text{ g. mol}^{-1}$. Expliquer.
3. Donner l'ordre de grandeur de la taille d'un atome comme le fer.

Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910°C et 1400°C , la variété cristalline stable (notée Fe γ , ou austénite) est de structure cubique face centrée.

4. Représenter la maille de l'austénite.
5. On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite.
6. Donner le nombre et la position des sites tétraédriques présents dans cette maille.
7. Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910°C (notée Fe α) est de structure cubique centrée.

8. Représenter la maille élémentaire du Fe α .
9. Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

D'autres atomes que le fer peuvent se loger dans les sites octaédriques pour former des alliages. Les paramètres de maille pour le fer α et l'austénite valent respectivement $286,6 \text{ pm}$ et $359,1 \text{ pm}$. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille a est égale à $0,147 a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067 a$ pour une structure cubique centrée

10. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?
11. Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du fer α et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en kg. m^{-3} .

Étude d'un cycle de Carnot avec un gaz parfait, et gaz de Van der Waals

L'objet de ce problème est d'étudier un moteur thermique fonctionnant au moyen d'un fluide effectuant des cycles de Carnot entre deux sources de températures T_c et T_f avec $T_c > T_f$. Ceux-ci sont composés :

- d'une compression isotherme $A \rightarrow B$ à température T_f ;
- d'une adiabatique $B \rightarrow C$;
- d'une détente isotherme $C \rightarrow D$ à température T_c ;
- d'une adiabatique $D \rightarrow A$.

Toutes ces transformations seront considérées comme **réversibles**.

On prendra $V_A = 1 \text{ L}$, $V_B = 0,1 \text{ L}$, $T_f = 400 \text{ K}$, $T_c = 800 \text{ K}$. Le nombre de moles effectuant le cycle est $n_0 = 0,04 \text{ mol}$. On prendra $R = 8,31 \text{ J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$ et le coefficient de Laplace est noté γ .

On considère que le cycle est réalisé avec un gaz qu'on modélise comme un **gaz de Van der Waals**. Le gaz de Van der Waals obéit à l'équation d'état suivante :

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

1. Sachant que l'unité de P, V, T, n sont les mêmes que dans la loi des gaz parfaits, déterminer l'unité des coefficients a et b (on fera intervenir des Joules).

On introduit le coefficient calorimétrique l défini par $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Dans la suite, on admettra que les transferts de chaleur prennent désormais la forme $\delta Q = nC_V dT + l dV$ (pour une transformation infinitésimale réversible) où C_V est la capacité thermique à volume constant d'un **gaz parfait**.

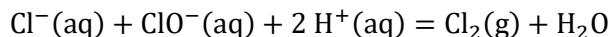
2. Déterminer l'expression de l pour un gaz de Van der Waals. Donner l'unité de l , et expliquer brièvement sa signification physique. Ce coefficient est-il plutôt positif ou négatif ? Justifier.
3. En utilisant l'expression ci-dessus pour δQ , déterminer l'expression de la différentielle de l'énergie interne $U(T, V)$, fonction de T et V.
4. En déduire la capacité thermique à volume constant du gaz de Van der Waals. Commenter le résultat
5. En déduire l'expression de l'énergie interne $U(T, V)$ à une constante près (on pourra prendre pour référence un état supposé connu $U(T_0, P_0) = U_0$)
6. En rappelant l'expression du second principe pour une transformation réversible infinitésimale, déterminer également l'expression de l'entropie $S(T, V)$, à une constante près.
7. En utilisant la question précédente, déterminer les équations qui permettraient de calculer V_C à partir de V_B (et par un raisonnement analogue, V_D à partir de V_A). On ne demande pas de développer le calcul.

Une résolution numérique est nécessaire pour calculer ces deux valeurs. On trouve $V_C = 0,9777 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ et $V_D = 0,8728 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

8. Déterminer l'expression du transfert thermique Q_{CD} reçu sur l'isotherme à température T_C .
En déduire sans calcul l'expression de Q_{AB} .
9. Quelle est la variation d'énergie interne du gaz sur un cycle ? En déduire le travail total reçu par le fluide au cours d'un cycle.
10. Déterminer l'expression du rendement du cycle η_{vdW} . Comparer ce résultat à ce qui aurait été obtenu avec un gaz parfait.

Dosage indirect de l'eau de Javel

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1,0105 Pa de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel présenté en annexe 2 (à la fin de cet exercice). On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- , est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données :

$$E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,4 \text{ V}$$

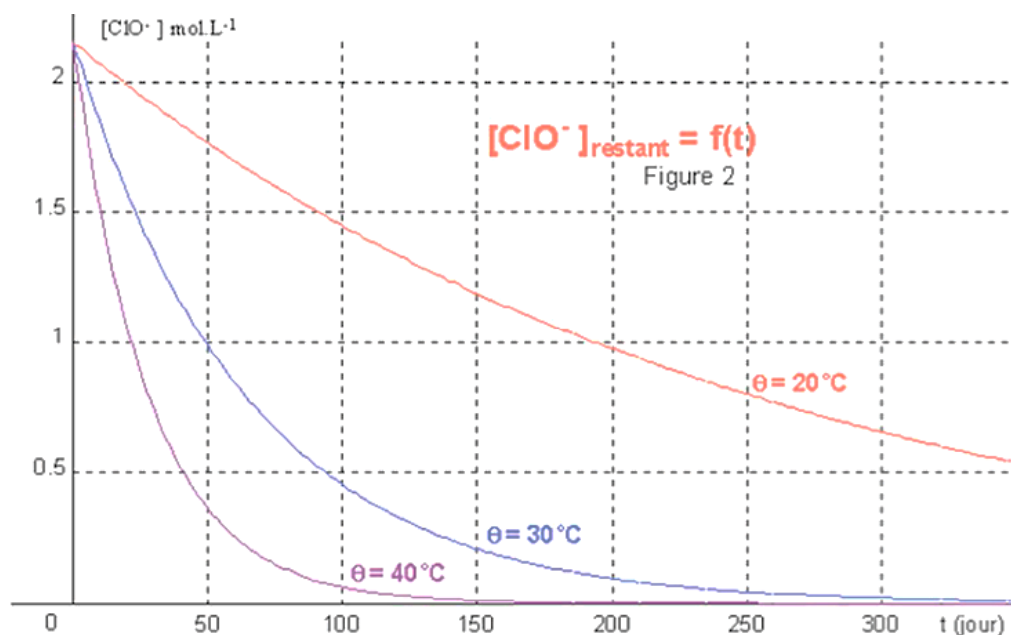
$$E^\circ(\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})) = 2,0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{g})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,1 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,5 \text{ V}$$

Pour effectuer ce dosage on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_0 , $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} . On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$.

1. Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
2. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$.
3. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier brièvement le fait que cette réaction est quasi-totale.
4. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
5. Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.
6. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
7. En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).
8. La figure ci-dessous représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite ClO^- pour trois températures 20°C , 30°C et 40°C . Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe 2).



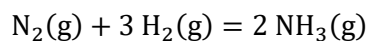
ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36°Chl .

Emploi : pour un litre d'eau de javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.

Thermodynamique du procédé Haber-Bosch

La production d'ammoniac NH_3 est d'une importance capitale pour l'agriculture moderne, puisque c'est le point de départ de la fabrication des engrais azotés, qui permettent d'optimiser considérablement les rendements agricoles à travers le monde. La réaction de synthèse de l'ammoniac s'écrit :



On étudie ci-après quelques aspects thermodynamiques de cette réaction. On supposera dans la suite, sauf mention contraire, que les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

1. Justifier que l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est nulle.
2. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction, en nommant la loi utilisée. En déduire sa thermicité. La réaction va-t-elle absorber ou libérer de la chaleur ?

On introduit quantité de matière n_0 de diazote, et de l'hydrogène en quantités stœchiométriques dans une enceinte, à $T = 300 \text{ K}$.

3. On considère d'abord la réaction totale. Déterminer les quantités de matière des réactifs et produits à l'état final.
4. Déterminer la température T_f atteinte en fin de réaction, dans l'enceinte qu'on supposera calorifugée.
5. En réalité, la réaction n'est pas totale, car sa constante de réaction est $K^\circ(300 \text{ K}) \simeq 0,004$. Exprimer l'équation qui permettrait de connaître l'avancement final à partir de la constante d'équilibre K° .
6. En industrie, cette réaction est réalisée à haute température (on chauffe le milieu réactionnel). Pourquoi ?

Les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ sont indiquées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et celles de $c_{p,m}^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	-393	-110	-242	-286	-297	-396	-46			
$c_{p,m}^\circ$	38,7	29	33,6	75	39,9	51	50	29,4	30	30