

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler 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.

Les calculatrices sont autorisées.

Instructions générales :

- Toutes les réponses devront être justifiées.
- 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 diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

Données pour les parties I et II :

- Masse molaire atomique du fer : $M = 55.85 \text{ g/mol}$.
- Dans tout le sujet, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constantes :
 - constante des gaz parfaits : $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.060 \text{ V}$ à 298 K ;
 - produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$;
 - $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$;
 - 1 bar = 10^5 Pa .
 - Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/L}$.
- Potentiels standards à 298 K :
 - $E^0(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$;
 - $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$.

I Procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme pré-curseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

I.1 Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch

1. Dans le procédé Haber-Bosch, justifier le fait que le fer soit finement divisé et déposé sur un support de silice et d'alumine.
2. Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous sa variété α dans laquelle il cristallise selon une structure cubique centrée.
Faire une représentation en perspective de la maille permettant de décrire cette structure.
Donner le nombre d'atomes de fer par maille.

I.2 Détermination de la constante d'équilibre à 450°C

Afin de calculer le rendement de la synthèse, il est d'abord nécessaire de déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

3. À 723 K, l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac vaut -114.7 kJ/mol . Quelle caractéristique de la réaction peut être déduite de cette valeur ?
4. On donne la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac à $T_1 = 298 \text{ K}$: $K^0(T_1) = 6.0 \times 10^5$.
En déduire, à 723 K, la valeur de la constante d'équilibre K^0 de la réaction de synthèse de l'ammoniac. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

I.3 Détermination du rendement de la synthèse

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale p de 300 bar et à une température T de 723 K.

5. Relier la constante d'équilibre K^0 aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
6. Relier la constante d'équilibre K^0 aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.
7. En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de n_0 et de l'avancement ξ de la réaction.
8. On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et ξ , ξ étant l'avancement à l'équilibre.

9. En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de n_0 et ρ .

10. Montrer alors que la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K^0(T) = \frac{16\rho^2(2-\rho)^2}{27(1-\rho)^4} \left(\frac{p^0}{p}\right)^2 \quad (2)$$

11. Calculer la valeur du rendement ρ dans les conditions de la synthèse. On prendra la valeur $K^0(T) = 2.76 \times 10^{-5}$ (valeur de K^0 obtenue sans faire l'approximation d'Ellingham et donc différente de celle trouvée précédemment).

I.4 Commentaires sur les conditions de la synthèse

12. Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?

13. Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

14. Quel serait l'effet d'un ajout de gaz inerte, à pression et température constante, sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

15. La synthèse industrielle s'effectue à 450°C, une température relativement élevée. Quelle peut être, à votre avis, la raison de ce choix ?

II Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Le sulfate de fer (II) est couramment utilisé comme produit phytosanitaire permettant de lutter contre la prolifération de la mousse (gazon, toitures, etc.).

On trouve, par exemple, dans le commerce, des solutions prêtes à l'emploi. L'étiquette d'un produit de ce type précise que le pourcentage massique en ions fer (II) vaut $P = 6\%$, la solution ayant pour densité $d = 1.05$.

On se propose de vérifier le pourcentage massique annoncé par le fabricant en titrant les ions fer (II), contenus dans une solution préparée à partir du produit phytosanitaire, par une solution de dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Pour cela, on prélève 10.0 mL de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S) que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL.

On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S'.

On prélève alors $V_0 = 20.0$ mL de la solution S' que l'on introduit dans un bécher.

On ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré.

On titre alors le contenu du bécher par une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 2.00 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Ce titrage est suivi par potentiométrie et l'équivalence est obtenue pour un volume versé de solution de dichromate de potassium de 18.2 mL.

II.1 Aspect expérimental du titrage

16. Proposer un schéma, soigneusement annoté, du dispositif expérimental à mettre en œuvre pour réaliser ce titrage.

17. Donner l'allure de la courbe montrant l'évolution du potentiel de la solution en fonction du volume de solution de dichromate de potassium ajouté.

II.2 Études des couples mis en jeu

Lors de ce titrage, les couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ sont mis en jeu.

18. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
19. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
20. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$.
21. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$.

II.3 Étude de la réaction support du titrage

22. Des deux demi-équations d'oxydoréduction écrites précédemment, déduire l'équation de la réaction de titrage.
23. Des deux potentiels standards des couples, déduire l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction. Calculer la valeur de K^0 à 298 K. Conclure.

II.4 Détermination du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale

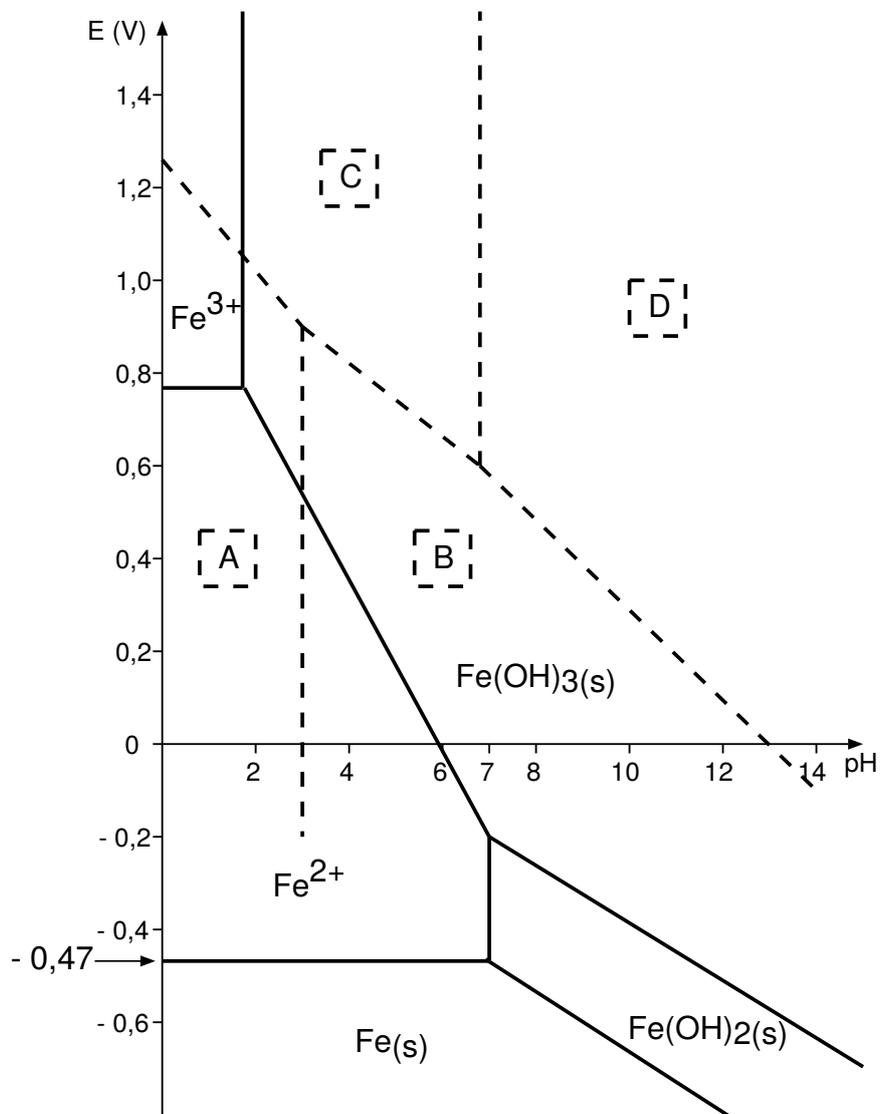
24. De manière générale, comment définit-on l'équivalence lors d'un titrage ? Établir la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$ versés à l'équivalence et celle des ions fer (II) présents initialement dans le bécher.
25. Déterminer alors la concentration molaire C' en ions fer (II) de la solution S' .
26. En déduire la concentration molaire C de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S).
27. Exprimer le titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale d'anti-mousse en fonction de C , concentration molaire de la solution commerciale, de ρ , masse volumique de la solution et de M , masse molaire atomique du fer.

Déterminer sa valeur trouvée expérimentalement et la comparer avec l'indication du fabricant.

II.5 Justification de la réaction support du titrage à l'aide des diagrammes potentiel-pH

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du fer (traits pleins) auquel on a superposé une partie de celui du chrome (traits pointillés) limité aux espèces $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$ et $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ (diagrammes établis en considérant que la concentration totale en espèces dissoutes est égale à 0.1 mol/L et pour une température de 298 K) :

28. Pour le diagramme potentiel-pH du chrome, indiquer, en justifiant, les espèces auxquelles correspondent les domaines A, B, C et D.
29. À partir du diagramme potentiel-pH du fer, retrouver la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$.
30. Retrouver, de même, la valeur du produit de solubilité de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. On rappelle que $K_s = 10^{-\text{p}K_s}$ est la constante d'équilibre de la réaction $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{OH}_{(\text{aq})}^-$.
31. Donner la pente de la frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.
32. Grâce aux diagrammes potentiel-pH, justifier que la réaction de dosage soit thermodynamiquement possible.



Diagrammes potentiel-pH simplifiés du fer et du chrome ($C_{tra} = 0.1$ mol/L)

III Transferts thermiques et plongée sous-marine

Dans cette partie, on s'intéresse au bilan thermique d'un plongeur en immersion.

- On définit la température interne du corps du plongeur $T_i(t)$, et la température de l'eau $T_{\text{ext}} = 15^\circ\text{C}$. Le plongeur est modélisé comme une phase condensée incompressible indilatable de capacité thermique $C = 3.0 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Les couches superficielles du corps du plongeur ont une résistance thermique notée R_1 . On prendra la valeur approximative $R_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.
- Il y a présence d'une couche d'eau immobile qui se forme entre la peau du plongeur et la combinaison. On note $e_e \simeq 2 \text{ mm}$ son épaisseur. On donne $\lambda_{\text{eau}} = 0.6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Le plongeur est muni d'une combinaison de plongée d'épaisseur $e = 5.0 \text{ mm}$, de surface totale $S = 1.4 \text{ m}^2$ et de conductivité thermique $\lambda_{\text{comb}} = 0.2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour du néoprène. On note R_{comb} la résistance thermique associée.
- Les transferts convectifs entre la paroi externe de la combinaison et l'eau sont modélisés par la loi de Newton donnant le flux convectif $\Phi_{\text{conv}} = hS\Delta T$. On note R_{conv} la résistance thermique associée au transfert convectif. On donne $h \times S = 16 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$.

III.1 Étude des résistances thermiques

33 - On se place en régime stationnaire. On considère une surface dS de la combinaison de plongée en néoprène, dont la face interne est à la température T_{i1} et la face externe à la température T_{e1} . On suppose le problème unidimensionnel paramétré par x .

- a - Rappeler l'équation de la chaleur. Montrer que le profil de température $T(x)$ est linéaire.
- b - En déduire l'expression de la résistance thermique r_{comb} de ce morceau de combinaison en fonction de dS , e et λ_{comb} .

34 - Ce dernier résultat montre que pour la combinaison entière de surface S , on a $R_{\text{comb}} = \frac{e}{\lambda_{\text{comb}}S}$.

Donner, par analogie, l'expression de la résistance thermique R_{eau} associée à la couche d'eau entre la peau et la combinaison en fonction de S , e_e et λ_{eau} .

Montrer que l'on peut négliger l'une de ces deux résistances (R_{comb} ou R_{eau}) devant l'autre, ce que l'on fera par la suite.

35 - Donner l'expression de la résistance R_{conv} associée aux transferts convectifs entre la paroi externe de la combinaison et l'eau en fonction de h et de S .

36 - Proposer le schéma électrique équivalent prenant en compte les échanges thermiques considérés (mais en négligeant la couche d'eau e_e).

Donner l'expression et la valeur numérique de la résistance thermique totale R_{tot} .

Donner l'expression du flux thermique Φ_{th} perdu par le plongeur.

37 - Donner l'expression de la température T_{i1} à la surface de la peau du plongeur, en fonction de T_e , T_i , $R_2 = R_{\text{comb}} + R_{\text{conv}}$ et R_{tot} .

Faire l'application numérique pour $T_{\text{ext}} = 15^\circ\text{C}$ et $T_i = 37^\circ\text{C}$.

III.2 Refroidissement du plongeur

On étudie maintenant le refroidissement du plongeur. Le corps humain produit de l'énergie thermique grâce à des réactions chimiques, et libère ainsi une puissance (au repos) que l'on estimera à $P_{\text{th}} = 100 \text{ W}$. On supposera d'autre part que l'expression du flux thermique Φ_{th} perdu par le plongeur établie précédemment est valide.

- 38 - a - En effectuant un bilan d'énergie sur le corps du plongeur entre t et $t + dt$, établir que la température du corps suit l'équation

$$\frac{dT_i}{dt} + \frac{T_i}{\tau} = \frac{P_{th}}{C} + \frac{T_e}{\tau}, \quad \text{avec } \tau \text{ à définir.}$$

b - Résoudre cette équation différentielle. On prendra $T_i(t = 0) = T_{i0} = 37^\circ\text{C}$.

c - Quelle est la température limite vers laquelle tend le corps du plongeur ?

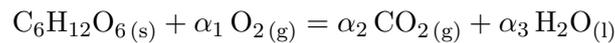
Augmente-t-elle ou diminue-t-elle si R_{tot} augmente ? et si P_{th} augmente ? Est-ce logique ?

- 39 - On considère que le plongeur est en hypothermie lorsque la température de son corps atteint $T_{hyp} = 35^\circ\text{C}$. Dans les conditions présentes, au bout de combien de temps ceci arrive-t-il ?

IV Énergie produite par le plongeur

La partie précédente affirme que le corps du plongeur produit une puissance thermique grâce à des réactions chimiques, et libère ainsi une puissance (au repos) que l'on estimera à $P_{th} = 100\text{ W}$. L'objectif de cette partie est de retrouver cet ordre de grandeur par une analyse physique.

On suppose le corps au repos. La production de chaleur ne s'effectue donc pas via les réactions responsables du mouvement. Elle s'effectue plutôt grâce à la réaction du dioxygène respiré avec des sucres stockés dans l'organisme. Ainsi, l'équivalent énergétique de la consommation de dioxygène est évalué d'après les propriétés thermodynamiques de la réaction d'oxydation du glucose :



- 40 - Déterminer les coefficients stœchiométriques α_1 , α_2 , α_3 .

- 41 - Calculer la valeur numérique de l'enthalpie standard de cette réaction, supposée indépendante de la température. On donne les enthalpies standard de formation suivantes à 298 K : $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -1273.3\text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.52\text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.10\text{ kJ/mol}$.

Commenter le signe du résultat obtenu.

- 42 - Question de type résolution de problème : Cette question nécessite plusieurs étapes. Les initiatives sont valorisées, et des réponses même partielles rapportent des points.

En s'aidant du résultat de la question précédente et des données ci-dessous, estimer la valeur de la puissance thermique produite par une personne de 70 kg au repos dans des conditions normales de température et de pression.

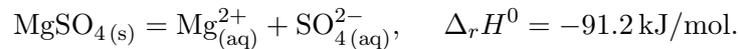
- Constante des gaz parfaits : $R = 8.314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Extrait du Larousse médical : "Consommation d'oxygène : Différence entre la quantité d'oxygène qu'un sujet inspire et celle qu'il expire. L'oxygène inspiré permet à l'organisme de produire l'énergie nécessaire à ses besoins en brûlant les substances alimentaires (protéines, lipides, glucides). Au repos, la consommation d'oxygène est évaluée à environ 3,5 millilitres/kilogramme/minute. Lors d'un exercice physique, elle varie selon l'intensité de l'effort et des masses musculaires en jeu."

La mention "par kilogramme" de la consommation signifie qu'il faut multiplier par la masse de la personne.

V Utilisation d'une chaufferette chimique

Une fois remonté à la surface, le plongeur souhaite se réchauffer. Il utilise pour ceci une chaufferette. Le principe de certaines de ces chaufferettes est l'exploitation d'une réaction chimique exothermique, ou d'un changement d'état exothermique.

On étudie ici à titre d'exemple la dissolution du sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4(\text{s})$ dans l'eau. La réaction de dissolution s'écrit :



Le protocole est le suivant :

- On place dans un bécher un volume $V_0 = 150 \text{ mL}$ d'eau distillée. On relève la température : $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- On verse une masse $m = 10 \text{ g}$ de sulfate de magnésium, on agite.
- On relève alors la température maximale atteinte, T_2 .

On effectuera les hypothèses suivantes pour modéliser l'expérience :

- On néglige les pertes thermiques vers l'extérieur du bécher pendant le temps de l'expérience.
- On néglige la capacité thermique du sulfate de magnésium devant celle du volume d'eau.
- Le bécher a une masse $m_v = 90 \text{ g}$, est constitué de verre de capacité thermique massique $c_v = 0.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et passe lors de l'expérience de la température T_1 à la température T_2 .
- Tous les éléments se comportent comme des phases condensées incompressibles indilatables.
- La dissolution est totale.

On donne également la masse molaire du sulfate de magnésium : $M = 120.37 \text{ g/mol}$, la capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et sa masse volumique $\rho_e = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

43 - En utilisant la première des hypothèses listées, justifier rigoureusement que la variation d'enthalpie du système {bécher+eau+sulfate de magnésium} est nulle entre les états initial à T_1 et final à T_2 .

44 - Quelle est la quantité de matière de sulfate de magnésium dissoute ?

45 - En décomposant la transformation en deux étapes que l'on précisera, obtenir une expression de la différence entre température finale T_2 température initiale T_1 .

Faire l'application numérique.