

U25C

✱ Banque filière PT ✱

## Epreuve de Physique C

Durée 4 h

### AVERTISSEMENT

**L'utilisation de la calculatrice est autorisée.**

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

Ce sujet comporte un problème de chimie et un problème de thermodynamique.

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de chimie et au problème de thermodynamique, **les barèmes des deux problèmes étant identiques.**

**La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément.**

**Chaque copie (et chaque page intercalaire) doit porter l'indication "Thermodynamique" ou l'indication "Chimie".**

**Au début de chaque partie, son « poids » dans le barème est indiqué en pourcentage.**

Tournez la page S.V.P

- I-** Les données numériques nécessaires se trouvent rassemblées en pages 4 et 5, à la fin de ce problème de chimie. **Le chrome métallique** (40 % du barème de ce problème de chimie)

Le chrome est un métal blanc avec un poli brillant ; il peut être déposé par électrolyse sur d'autres métaux - comme le fer - pour leur servir de revêtement protecteur ou décoratif.

- I-1.** Etude cristallographique : on cherche à déterminer le système cubique du chrome.

**I-1-a.** Hypothèse 1 : Il s'agit d'un système cubique à faces centrées.

**I-1-a-α.** Représenter sa maille élémentaire.

**I-1-a-β.** Calculer numériquement le paramètre  $a_1$  de cette maille.

**I-1-a.** Hypothèse 2 : Il s'agit maintenant d'un système cubique centré.

**I-1-b-α.** Représenter sa maille élémentaire.

**I-1-b-β.** Calculer de même le paramètre  $a_2$  de cette maille.

**I-1-c.** Le chrome forme de nombreux alliages de substitution avec différents métaux dont le fer ; les rayons métalliques des métaux participant à ces alliages doivent être très proches. Quelle est, à votre avis, la structure cristalline du chrome ? Justifier votre réponse.

**I-2.** On donne, en page 4, l'allure du diagramme d'Ellingham, tracé dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, pour les couples  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$  rapportés, selon la convention usuelle, à une mole de dioxygène  $\text{O}_2$ . Les températures standard de fusion des deux métaux sont dans le domaine de température proposé, en revanche les deux oxydes sont supposés solides.

Ecrire les équations-bilans des réactions de formation de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à partir du métal Cr, et de l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir du métal Al, rapportées à une mole de dioxygène  $\text{O}_2$ .

**I-3.** La métallurgie moderne du chrome procède à la réduction thermique de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solide par l'aluminium (aluminothermie).

**I-3-a.** Dédire des équations-bilans du I-2 une équation-bilan de la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium.

**I-3-b.** Préciser auquel des deux éléments mentionnés (Cr ou Al) correspond le couple de segments MN-NO du diagramme ; justifier avec soin la réponse.

**I-3-c.** Les équations des quatre segments du tracé sont fournies sous le diagramme.

En déduire la valeur numérique de la température standard de fusion  $T_f$  du chrome métallique.

**I-3-d.** Déterminer sa chaleur latente molaire de fusion  $L_f$  à cette température.



Que peut-on dire du signe de l'affinité de la réaction évoquée au I-3-a, tant que la température est inférieure à la température de fusion du chrome? Justifier avec soin la réponse.

Conclure. **II - Etude et utilisation du diagramme E - pH du chrome**  
(60 % du barème de ce problème de chimie)

Le diagramme potentiel-pH (ou E - pH) simplifié du chrome, fourni page 5, est tracé à 298K et limité aux espèces ci-dessous :

Espèces dissoutes :  $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$  de couleur bleue,  $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$  de couleur violette,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion dichromate de couleur orangée,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ion chromate de couleur jaune,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  ion chromite.

Espèces solides : Cr,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  hydroxyde de chrome (III), de couleur verte.

Les domaines de ces différentes espèces sont numérotés de **1** à **7** sur le tracé fourni.

Ce diagramme est tracé pour une **concentration maximale en élément chrome** (chrome atomique) égale à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et avec les conventions de tracé suivantes :

Σ A la frontière séparant les domaines de prédominance de deux espèces en solution, on considère que les « concentrations atomiques de l'élément chrome » pour ces deux espèces sont égales à .

Par exemple, la frontière entre les domaines de  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  est définie par la relation :

$[\text{Cr}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; de même, la frontière entre les domaines de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et

$\text{CrO}_4^{2-}$  est définie par :  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Σ A la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, on considère que la concentration atomique de l'élément chrome pour l'espèce dissoute est  $c_0$ .

Par exemple, la frontière entre les domaines de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  solide est définie par :  $2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c_0$ .

Σ Les droites (a) et (b) figurant sur ce tracé représentent les limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Les **coordonnées de quelques points particuliers** du tracé sont également fournies, au-dessus du diagramme.

**II-1-a.** Calculer les valeurs du nombre d'oxydation de l'élément chrome pour les 7 espèces proposées ; résumer les résultats par une liste des espèces, présentées dans l'ordre des valeurs décroissantes du nombre d'oxydation.

**II-1-b.** Identifier les différentes espèces numérotées de 1 à 7 sur le diagramme en reproduisant sur la copie le tableau ci-dessous, et en le complétant (la suite du problème peut, au besoin, permettre de finir de répondre à cette question II-1-b) :

| Numéro | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|
| Espèce |   |   |   |   |   |   |   |

**II-2-a.** Donner la demi-équation électronique correspondant au tracé de la droite (a). **II-2-b.** Même question pour le tracé de la droite (b).

**II-3-a.** Identifier la frontière entre les espèces  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$  et  $\text{Cr}_{\text{solide}}$ .

**II-3-b.** En déduire la valeur du potentiel redox standard  $E^\circ_1$  du couple  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Cr}_{\text{solide}}$ .

**II-4.** Expérience I :

Un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique (acide fort dans l'eau) de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  est placé dans un récipient maintenu à l'abri de l'air ; on y introduit  $m_1 = 10,4 \text{ mg}$  de chrome en poudre.

On observe un dégagement gazeux et le bleuissement de la solution.

A la fin du dégagement gazeux, on obtient la solution  $S_1$ .

**II-4-a.** Donner l'équation-bilan (1) de la réaction observée, en supposant qu'on n'a pas formation de  $\text{Cr}^{3+}$ .

**II-4-b.** Calculer sa constante d'équilibre  $K^\circ_1$ .

**II-4-c.** Lorsque le dégagement gazeux est terminé, subsiste-t-il de la poudre de chrome dans le récipient contenant  $S_1$  ? Justifier la réponse.

**II-4-d.** Calculer le  $\text{pH}_1$  de la solution  $S_1$ .

**II-5.** Expérience II :

La solution  $S_1$  est laissée à l'air libre et soumise, par agitation magnétique, à l'action du dioxygène  $\text{O}_2$  de l'air ; on observe un changement de teinte rapide du bleu au violet.

Après 15 minutes d'agitation, on obtient la solution  $S_2$ .

**II-5-a.** Proposer une explication du changement de couleur observé et donner l'équation-bilan (2) de la réaction impliquant le réactif chromé de la solution  $S_1$ .

**II-5-b.** Peut-on thermodynamiquement considérer cette réaction comme quantitative ?

**II-5-c.** Calculer la concentration de l'espèce chimique chromée obtenue.

**II-6.** Expérience III :

On ajoute progressivement de la soude très concentrée à la solution  $S_2$  ; on supposera que son volume est très peu modifié du fait de cette addition.

On observe successivement la formation puis la disparition d'un précipité vert.

Soit  $S_3$  la solution limpide obtenue en fin d'expérience.

**II-6-a.** Donner l'équation-bilan (3) de formation du précipité.

**II-6-b.** A quel pH, noté  $\text{pH}_3$ , observe-t-on l'apparition de ce précipité ? Justifier.

**II-6-c.** Donner l'équation-bilan (3') de dissolution du précipité.

**II-6-d.** A quel pH, noté  $\text{pH}'_3$ , observe-t-on la disparition totale du précipité ?

Justifier. **II-6-e.** Déterminer la pente (ou coefficient directeur) du segment FG.

**II-7.** Expérience IV :

La dissolution facile du trioxyde de chrome solide  $\text{CrO}_3$  dans l'eau provoque la formation d'une solution  $S_4$  de couleur orangée. L'ajout de soude concentrée à  $S_4$  provoque le jaunissement de la solution.

**II-7-a.** Donner l'équation (4) de dissolution du trioxyde de chrome.

**II-7-b.** Montrer que le couple  $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-})$  constitue un couple acide/ base et évaluer la valeur de son  $\text{pK}_a$ .



Données : Constante d'Avogadro  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

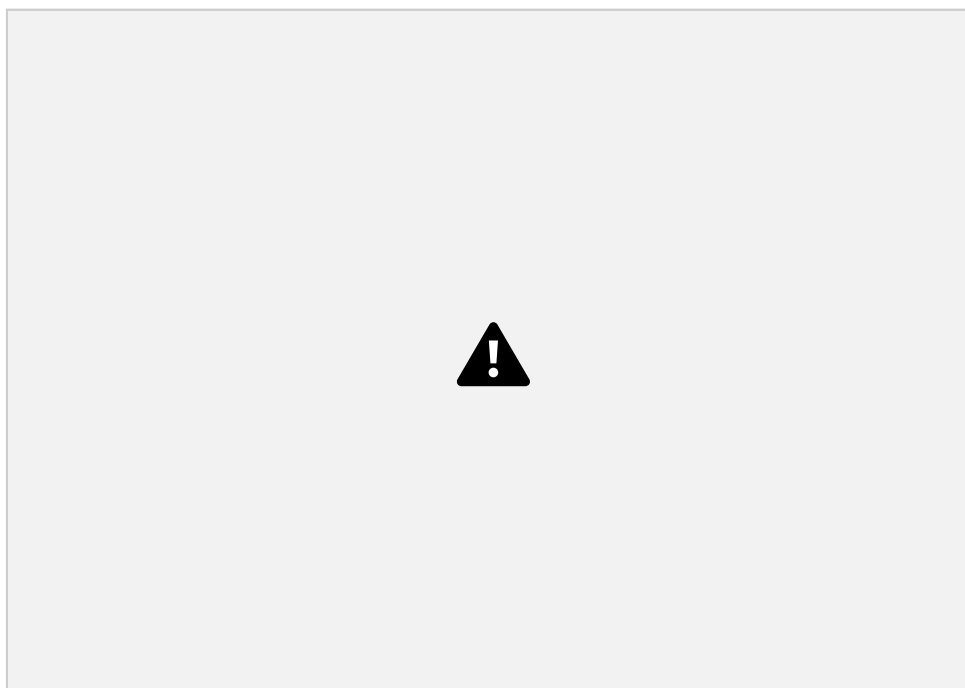
Masse atomique molaire du chrome  $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse atomique molaire de l'oxygène  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du chrome métallique :  $\rho = 7200 \text{ kg.m}^{-3}$

Rayon métallique du fer :  $R_{\text{Fe}} = 1,24.10^{-10} \text{ m}$

**Allure du diagramme d'Ellingham pour les couples  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$**



On donne ci-dessous les **équations des différents segments de ce diagramme**, les enthalpies libres standard étant exprimées en  **$\text{kJ.mol}^{-1}$** , et la température  $T$  en  **$\text{K}$** .

Segment MN :  $\Delta_r G^\circ_{\text{MN}} = -760,0 + 0,200 T$  (avec  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

Segment NO :  $\Delta_r G^\circ_{\text{NO}} = -780,0 + 0,210 T$  (avec  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

Segment PQ :  $\Delta_r G^\circ_{\text{PQ}} = -1117,0 + 0,212 T$  (avec  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

Segment QR :  $\Delta_r G^\circ_{\text{QR}} = - 1131,0 + 0,231 T$  (avec  $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

Σ **Diagramme E-pH du chrome** A 25°C,  $\bullet \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ . Dans cette relation, le symbole **F** désigne le Faraday.

Σ On rappelle la masse atomique molaire du chrome :  $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Σ Potentiels redox standard :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

Σ *Coordonnées de différents points du diagramme ci-dessous :*

A(pH=0; E=-0,97V) ; B(pH=4,3; E=-0,41 V) ;

E ( pH = 6,5 ; E = 0,56 V) ; G(pH=13,1 ;E= -1,32V).

