



Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

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.

Le sujet est composé de trois parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre de leur choix par les candidats.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

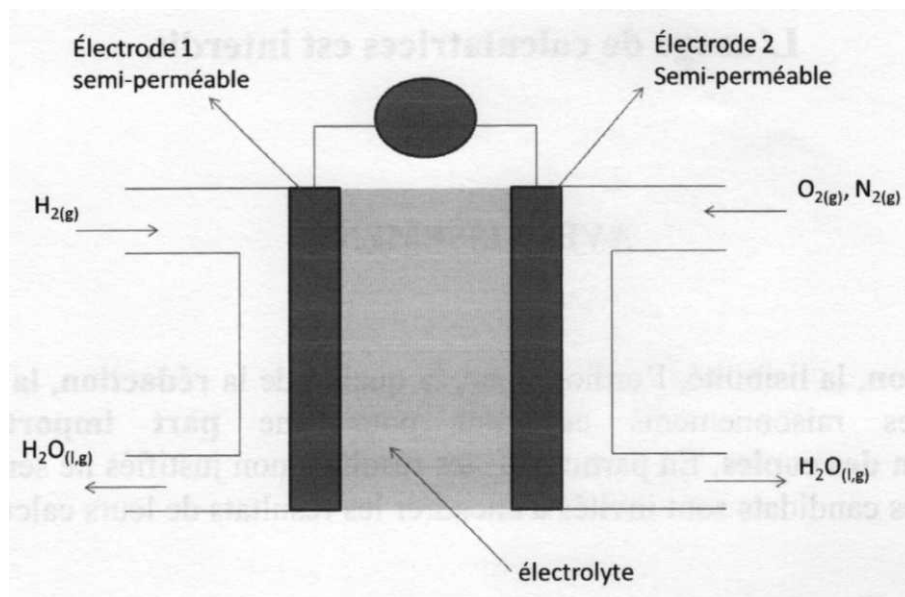
L'ensemble des données nécessaires se situent en fin de l'énoncé. Les calculs seront effectués à 1 ou 2 chiffres significatifs selon les cas.

Les céramiques : des matériaux traditionnels à l'énergie du futur

Une céramique est un matériau contenant des substances essentiellement inorganiques et non métalliques, dont les propriétés proviennent d'un traitement en température. Ce sujet a pour but d'étudier principalement la chimie d'oxydes utilisés dans des applications céramiques haute performance et traditionnelles.

Partie I- Les piles à combustibles à oxyde solide

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma suivant :



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

I.1 - Généralités

I.1.1- Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.

I.1.2- A partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

I.1.3- Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

I.1.4- Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

I.1.5- En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

I.1.6- Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20°C sous pression atmosphérique.

I.1.7- Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

I.2 - L'électrolyte

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases : solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de 3 phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

I.2.1- Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane, directement en dessous de cet élément. Indiquer à quelle famille d'éléments appartient le zirconium.

I.2.2- Indiquer la configuration électronique fondamentale du titane et celle du zirconium.

I.2.3- Énoncer les deux règles utilisées pour établir ces configurations électroniques.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique face centrée cfc.

I.2.4- Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.

I.2.5- Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.

I.2.6- Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?

I.2.7- Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

I.2.8- Déterminer le nombre d'anions O^{2-} contenus dans cette maille.

I.2.9- Indiquer alors la formule de la zircone.

I.2.10- Donner la coordinence d'un anion par rapport au cation, et des cations par rapport aux anions.

I.2.11- Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de la maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium et de la masse molaire M_{O} de l'oxygène et du nombre d'Avogadro N_A .

I.3- Dopage par l'oxyde d'yttrium

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

I.3.1- En déduire la charge du cation yttrium.

I.3.2- Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.

I.3.3- Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.

Partie II-Obtention de l'aluminium à partir de l'alumine Al_2O_3

II.1- Oxydation en voie sèche

La poudre d'aluminium brûle très facilement. La réaction est exothermique.

II.1.1- Ecrire une équation pour la réaction (1) entre le dioxygène et l'aluminium. Le coefficient stœchiométrique du dioxygène sera choisi égal à 1. Suivant la température, l'aluminium se trouve à l'état solide ou à l'état liquide.

II.1.2- Rappeler l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ en fonction de la température T , de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de réaction et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

On considère que, sur un intervalle de température restreint, en l'absence de changement d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ avec la température.

II.1.3- Indiquer, dans le cadre de cette approximation, quel type de courbe représente la variation de la fonction $\Delta_r G^0$ avec la température, en l'absence de changement d'état.

Soit $\Delta_r G_1^0(T)$ l'enthalpie libre standard de la réaction (1) sur l'intervalle [250 K ; 500K].

II.1.4- Compte tenu des états physiques des réactifs et produits apparaissant dans l'équation de la réaction (1), prévoir le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^0$. Attribuer alors la courbe (a) ou (b) à $\Delta_r G_1^0(T)$ dans l'annexe 1 en justifiant votre choix.

II.1.5- Déterminer si la courbe obtenue est une simple droite. Argumenter la réponse.

Sur le document annexe, l'évolution de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^0(T)$ en fonction de la température pour une réaction (2) entre le carbone et l'oxygène a

également été représentée. La représentation a été rapportée à une mole de dioxygène.

II.1.6- Proposer deux équations pour les réactions correspondant aux réactions du dioxygène sur le carbone, formant dans le premier cas du dioxyde de carbone gazeux, dans le second du monoxyde de carbone gazeux. Indiquer le degré d'oxydation de l'élément carbone dans chacun des deux produits envisagés. Compte tenu l'allure de la courbe, justifier que la courbe (a) ou (b) est attribuée à la réaction d'obtention de l'oxyde présentant le carbone avec le degré d'oxydation le plus faible.

II.1.7- Ecrire alors par combinaison linéaire des réactions (1) et (2) une équation pour la réaction du carbone sur l'oxyde d'aluminium. Indiquer la condition thermodynamique (à propos de l'enthalpie libre standard de réaction) qui doit être vérifiée pour que la constante d'équilibre de la réaction soit supérieure à 1.

II.1.8- Prévoir à partir de quelle température la réduction de l'oxyde d'aluminium est théoriquement possible. Justifier votre raisonnement en utilisant le graphique que l'on pourra reproduire sommairement.

II.1.9- L'électrolyse de l'alumine a lieu à 1230 K. D'après-vous, quelle méthode (électrolyse ou réduction par le carbone) est industriellement utilisée pour obtenir de l'aluminium ?

II.2- Electrolyse de l'alumine

Pour l'électrolyse de l'alumine, les électrodes sont constituées d'aluminium liquide et de graphite solide. On observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone. Dans ce milieu et à cette température, on obtient des solides ioniques totalement dissociés en leurs ions constitutifs en rajoutant un solvant.

Seuls les ions de ces solides sont alors à prendre en compte pour cette question.

II.2.1- Quels sont les ions constitutifs de l'alumine, Al_2O_3 ? Justifier votre réponse.

II.2.2- Quelle est la nature de l'électrode sur laquelle a lieu la formation de dioxyde de carbone gazeux ? Proposer une équation pour la réaction électrochimique ayant lieu à cette électrode.

II.2.3- Quelle est la nature de l'électrode sur laquelle a lieu la formation d'aluminium liquide ? Proposer une équation pour la réaction électrochimique ayant lieu à cette électrode.

II.2.4- Proposer une équation pour la réaction d'électrolyse de l'alumine.

La différence de potentiel redox standard, associés aux deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans cette réaction d'électrolyse, est de 2,5 V à 1230 K.

II.2.5- En déduire une valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction d'électrolyse de l'alumine solide à la température de 1230 K.

Partie III- Magnésium en solution aqueuse

Traité thermiquement entre 1 500 °C et 2 000 °C, l'oxyde de magnésium (magnésie) est particulièrement stable même à très haute température. Il trouve ses principales utilisations comme matériau réfractaire, résistant à très haute température et est aussi utilisé pour

l'obtention industrielle du magnésium. Nous allons nous intéresser à la chimie du magnésium en solution aqueuse.

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé dans l'annexe 2 pour une concentration de travail $c_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C.

III.1- Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Reproduire rapidement le diagramme potentiel-pH et indiquer dans quelle(s) zone(s) intervient chacun de ces phénomènes.

III.2- Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.

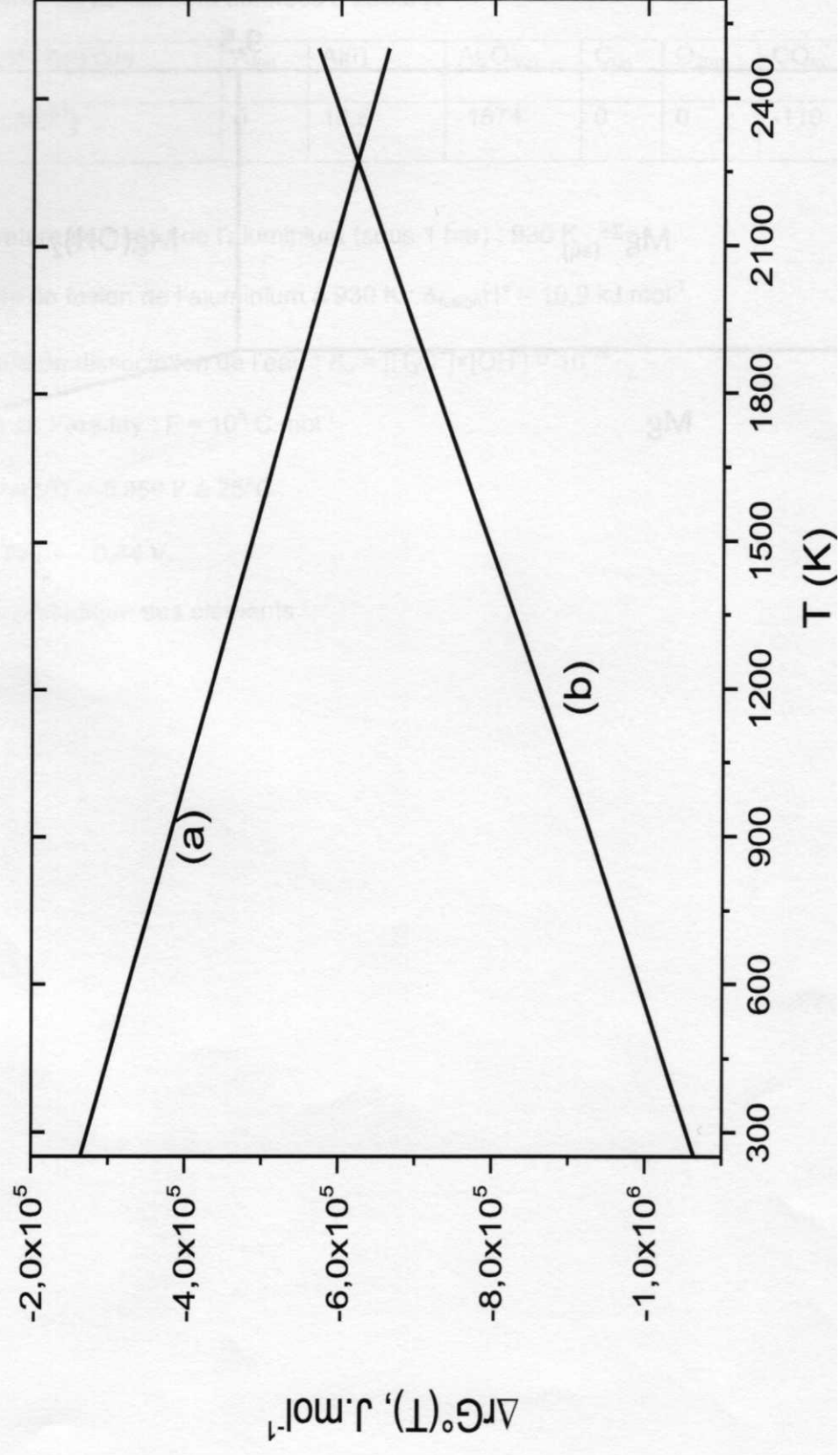
III.3- Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium, elle aussi enterrée.

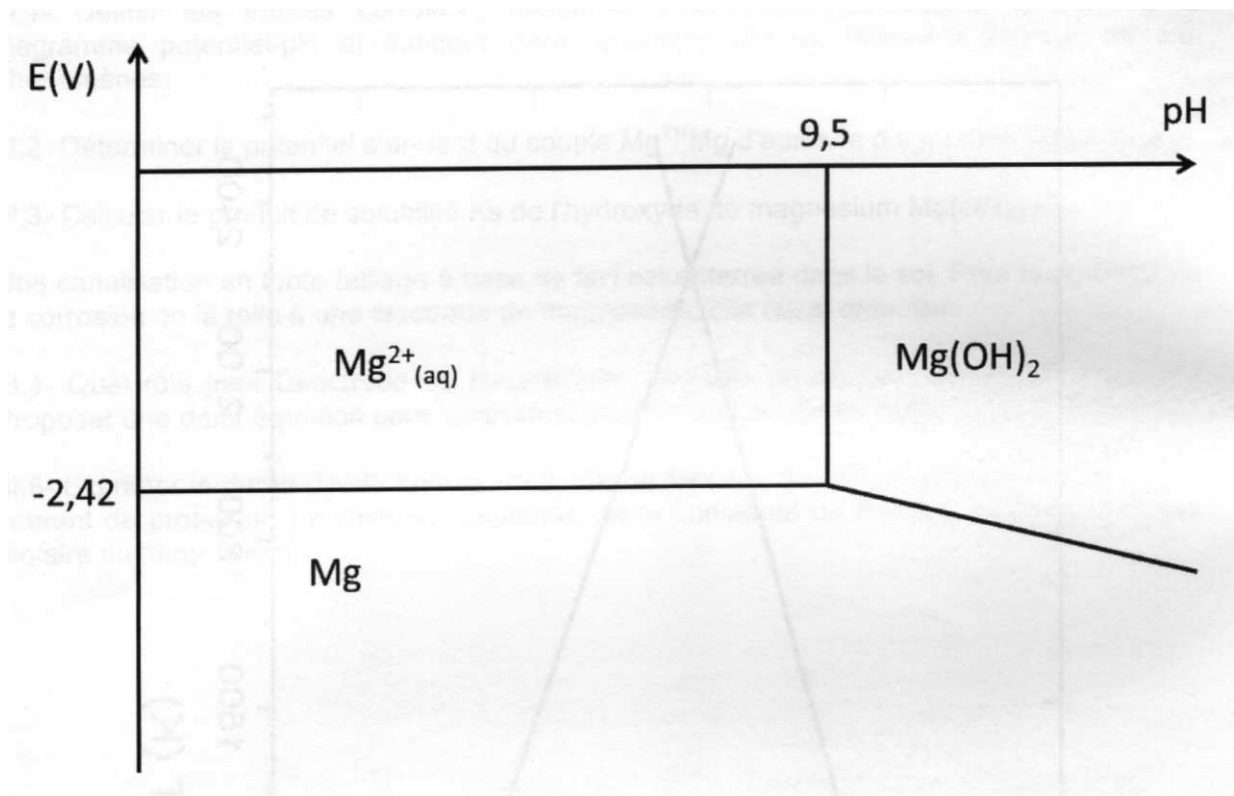
III.4- Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Proposer une demi-équation pour la réaction électronique en milieu acide.

III.5- Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant de protection I supposée constante, de la constante de Faraday F et de la masse molaire du magnésium.

Annexe 1:



Annexe 2 :



Données utiles :

Le volume molaire d'un gaz parfait : 24 L.mol^{-1} 24 L.mol^{-1} à 20°C sous une atmosphère
($1 \text{ atm} = 1\,013,25 \text{ hPa}$)

Les valeurs suivantes sont données à $298,5 \text{ K}$

Composé chimique	$\text{Al}_{(\text{s})}$	$\text{Al}_{(\text{ℓ})}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	10,6	-1674	0	0	-110	-393

Température de fusion de l'aluminium (sous 1 bar) : 930 K

Enthalpie de fusion de l'aluminium à 930 K : $\Delta_{\text{fusion}} H^0 = 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{fusion}} H^0 = 10,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constante de dissociation de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Nombre de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$ $F \approx 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

Tableau périodique des éléments

TABEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 GROUPE

1 1A

1 1.0079

1 H

HYDROGÈNE

2 2A

3 6.941

4 9.0122

Li Be

LITHIUM BÉRYLLIUM

11 22.990

12 24.305

Na Mg

SODIUM MAGNÉSIIUM

19 39.098

20 40.078

K Ca

POTASSIUM CALCIUM

37 85.468

38 87.62

Rb Sr

RUBIDIUM STRONTIUM

55 132.91

56 137.33

Cs Ba

CÉSIUM BARYUM

87 (223) 88 (226)

Fr Ra

FRANCIUM RADIUM

PÉRIODE

NUMÉRO DU GROUPE
RECOMMANDATIONS DE L'U.P.A.C.
(1985)

NUMÉRO DU GROUPE
CHÉMIQUE ABSTRACT SERVICE
(1986)

NUMÉRO ATOMIQUE
(1985)

SYMBÔLE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

BORE

Lanthanides

57 138.91

58 140.12

59 140.91

60 144.24

61 (145)

62 150.36

63 151.96

64 157.25

65 162.50

66 167.26

68 167.26

69 168.93

70 173.04

71 174.97

La Ce

LANTHANE CÉRIUM

89 (227)

90 232.04

91 231.04

92 238.03

93 (237)

94 (244)

95 (243)

96 (247)

97 (247)

98 (247)

99 (252)

100 (257)

101 (258)

102 (259)

103 (282)

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

ACTINIUM THORIUM PROTACTINIUM URANIUM NEPTUNIUM PLUTONIUM AMÉRICIUM CURIUM BERKÉLIUM CALIFORNIUM ÉRISTHÉNIUM FERMIUM MÈNEVELEMIUM NOBELIUM LUTÉTIUM

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse du nucléide de l'élément ayant le durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

7