

## Physique-chimie – DS 4

## Calculatrice interdite

- Les parties I et II sont indépendantes. Les sous-parties dans la partie I sont également indépendantes.
- Poids relatif des différentes parties dans le barème : I (65%), II (35%).
- Tout résultat numérique ne comportant pas d'unité, ou utilisant un nombre déraisonnable de chiffres significatifs, ne donnera pas lieu à attribution des points.
- Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

## Données

On fera des applications numériques avec un ou deux chiffres significatifs.

## Constantes

On utilisera les valeurs approchées pour les applications numériques.

- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \simeq 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq 1 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 20°C :  $K_e = 1.0 \times 10^{-14}$
- On prendra  $\frac{RT \ln 10}{F} = 0.06 \text{ V/u.pH}$  à toutes les températures considérées.
- $\frac{1}{3} \simeq 0.33$ ,  $\frac{1}{6} \simeq 0.16$ ,  $\frac{5}{3} \simeq 1.66$ ,  $\log 2 \simeq 0.3$ ,  $\frac{1}{1730} \simeq 6 \times 10^{-4}$ .

## Masses molaires

(certaines arrondies)

	H	C	N	O	Al	Si	Cl	Ca
Numéro atomique	1	6	7	8	13	14	17	20
Masse molaire (g/mol)	1	12	14	16	27	28	35.5	40

## Données thermodynamiques

	Si <sub>(s)</sub>	SiO <sub>2(s)</sub>	SiHCl <sub>3(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	CaC <sub>2(s)</sub>	CaO <sub>(s)</sub>
Température de fusion (K)	1683	1883	139	14	159	2430	2886
$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	?	-911	-488.5	?	-92.3	-63	-635

# Partie I - Autour de l'aluminium

## L'élément aluminium

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al.

- 1 - a - Que représente le numéro atomique d'un élément ?
- b - Donner la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental. Identifier les sous-couches de cœur et de valence.
- c - Donner, en justifiant, l'ion le plus probable pour l'élément aluminium.

## L'aluminium comme matériau léger

L'aluminium est un métal malléable, léger et facile à usiner, ce qui justifie une utilisation répandue dans la construction automobile : jantes, châssis, moteur, carrosserie... Il remplace peu à peu l'acier. Une voiture de gamme moyenne contient entre 120 et 150 kg d'aluminium dans sa structure.

Dans l'aluminium métallique, les atomes d'aluminium sont modélisés par des sphères indéformables. La maille conventionnelle est un cube d'arête  $a = 405 \text{ pm}$  où les atomes occupent chaque sommet et le centre de chaque face.

- 2 - a - Dessiner la maille conventionnelle de l'aluminium en précisant clairement la position des atomes.
- b - On définit la masse volumique d'un cristal comme le rapport de la masse des atomes en propre à la maille sur le volume de celle-ci. Exprimer la masse volumique de l'aluminium en fonction des données disponibles dans l'énoncé.  
L'application numérique donne comme résultat  $\rho = 2.70 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . La comparer à celle de l'acier qui vaut  $7850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Conclure.

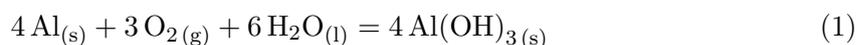
## L'aluminium comme source d'énergie

Depuis quelques années, les piles aluminium/air sont des sources d'énergie à l'étude pour la propulsion de véhicules électriques. Cette technologie repose sur l'association série de plusieurs dizaines de cellules. Chaque cellule peut être décrite de manière simplifiée :

- Le pôle - correspond à l'anode, en aluminium métallique  $\text{Al}_{(s)}$ .
- Le pôle + correspond à la cathode où se produit la réduction du dioxygène  $\text{O}_{2(g)}$ .

Un électrolyte basique assure la jonction entre les deux compartiments. La température de fonctionnement est de  $60^\circ\text{C}$ . Les couples redox sont les suivants :  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$ ,  $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

- 3 - a - Écrire la demi-équation correspondant à chacun des couples.  
En déduire que la réaction bilan de fonctionnement de la pile peut s'écrire



- b - Le compartiment anodique contient initialement  $m = 27 \text{ g}$  d'aluminium. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
- c - En réalité l'avancement maximal n'est pas atteint. En moyenne, une cellule délivre une quantité d'électricité  $Q = 2 \times 10^5 \text{ C}$  ainsi qu'une intensité de  $6 \text{ A}$ . En déduire :
  - (i) la durée de fonctionnement du dispositif,
  - (ii) l'avancement final de la réaction bilan,
  - (iii) le nombre de moles d'aluminium consommé.

## L'aluminium dans les vaccins

Le diagramme E-pH de l'élément aluminium est tracé sur l'annexe 2 du document réponse (à rendre avec la copie). Il a été établi en tenant compte des espèces  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ,  $\text{Al}_{(s)}$ ,  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ . La concentration totale en aluminium dissous est  $c_T = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

- 4 - a - Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans chacune des espèces chimiques ci-dessus.  
Placer ces espèces chimiques dans le diagramme E-pH (annexe 2). On justifiera.
- b - Donner la pente théorique de la frontière oblique après le point C.

Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche de celui du sang. Le sang est un mélange contenant notamment de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$  et des ions hydrogénocarbonates  $\text{HCO}_3^-(aq)$  en concentrations moyennes respectives  $0.0014 \text{ mol/L}$  et  $0.028 \text{ mol/L}$ .

- 5 - a - D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?
- b - En considérant le couple  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-(aq)$ , donner une valeur du pH du sang.
- c - En déduire la forme prédominante de l'aluminium III dans le vaccin.

## Titrage d'une solution d'aluminium

Il est nécessaire de contrôler la concentration en aluminium d'un vaccin. Une méthode possible de titrage de l'aluminium III en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir tout l'aluminium III en ions  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ . Puis on titre cette solution par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de  $298 \text{ K}$ .

### Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique (titrage 1)

Protocole : Un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+, \text{Cl}_{(aq)}^-$ ) de concentration molaire  $C_1$  est titré par une solution de soude ( $\text{Na}_{(aq)}^+, \text{HO}_{(aq)}^-$ ) de concentration  $C = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe est donnée sur le document réponse (annexe 3), à rendre avec la copie.

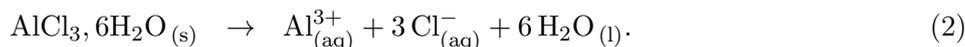
- 6 - a - Écrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.
- b - À l'aide d'une construction graphique, à faire apparaître sur l'annexe 3, déterminer le volume équivalent  $V_e$ .
- c - En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_1$  de la solution d'acide chlorhydrique.
- d - L'équivalence aurait être pu repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous proposer, en justifiant, un indicateur adapté. Préciser le changement de couleur observé.

Indicateur coloré acido-basique	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 - 4,6	Violet
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	4,0 - 5,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 - 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 - 10,0	Rouge

### Titrage d'une solution acidifiée d'ions $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ (titrage 2)

Protocole : Une masse  $m$  de chlorure d'aluminium hexahydraté  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solide, est placé dans une fiole jaugée de volume  $V_0 = 20.0 \text{ mL}$ . On ajoute un peu de solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+, \text{Cl}_{(aq)}^-$ ) de concentration molaire  $C_1$ . On agite jusqu'à dissolution totale du solide, puis on complète avec la même solution d'acide chlorhydrique jusqu'au trait de jauge.

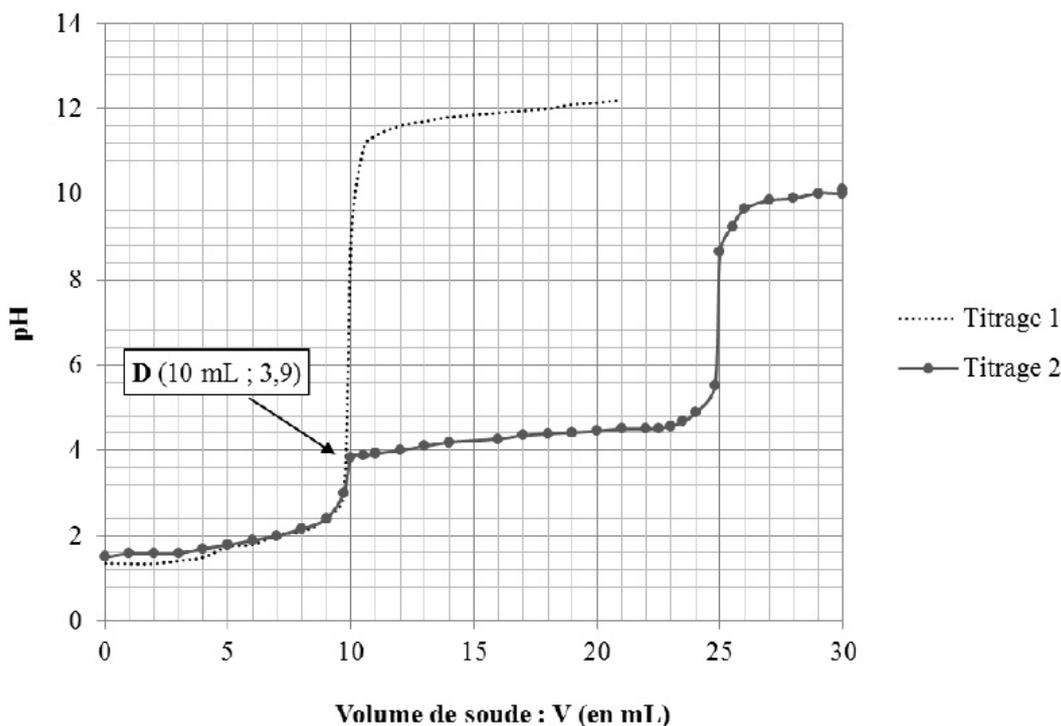
L'équation de réaction de dissolution du solide en milieu acide est la suivante :



On appellera ( $S$ ) la solution obtenue. Dans cette solution on notera :

- $C_1$  la concentration molaire en ions  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ ,
- $C_2$  la concentration molaire en ions  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ .

Le volume  $V_0 = 20.0\text{ mL}$  de solution ( $S$ ) est titré par une solution de soude ( $\text{Na}_{(aq)}^+, \text{HO}_{(aq)}^-$ ) de concentration  $C = 1.0 \times 10^{-1}\text{ mol/L}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc. On appelle ce titrage le titrage 2. Les courbes des titrages 1 et 2 sont représentées ci-dessous.



Relevé du pH pour les titrages 1 et 2. On arrondira à 4 le pH au point D.

- 7 - a - Écrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce titrage et relever les valeurs des deux volumes équivalents  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ .
- b - Montrer que les ions  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$  sont dosés en premier.
- c - Donner, en mL, le volume de soude qui a réagi avec les cations  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ . En déduire  $C_2$  la concentration molaire en ions  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$  dans la solution ( $S$ ).
- d - Quelle masse  $m$  de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution ( $S$ ) ? On donnera l'expression sans faire l'application numérique.

Par l'exploitation du point anguleux D, on souhaite retrouver la valeur du produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ .

- 8 - a - Donner l'équation de la réaction dont la constante thermodynamique est le produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde d'aluminium.
- b - Déterminer la concentration molaire en ions  $\text{HO}_{(aq)}^-$  dans le bécher au point D.
- c - En tenant compte de la dilution, évaluer la concentration molaire en ions  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$  dans le bécher au point D.
- d - En déduire une valeur à 298 K du produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde d'aluminium.

## Partie II - Fabrication du silicium pur

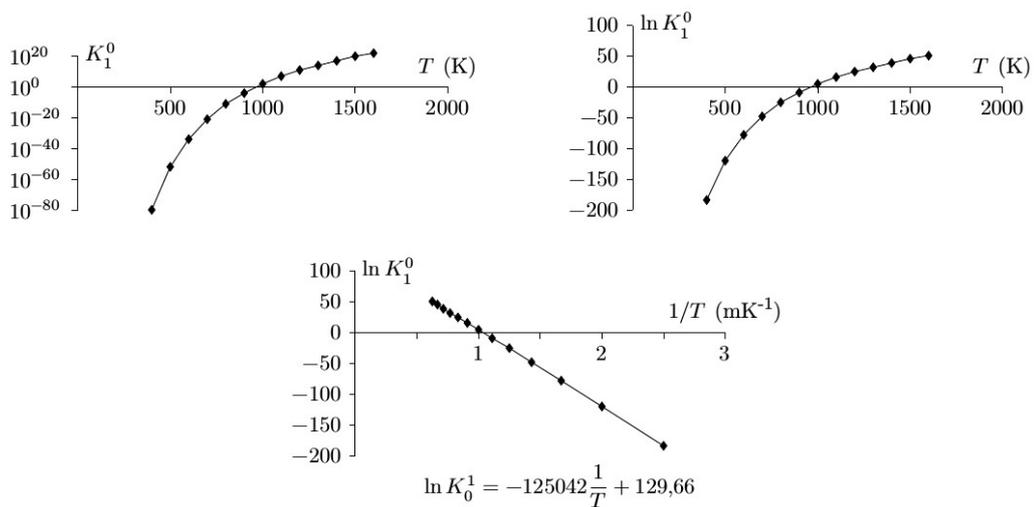
Le silicium (symbole Si) est largement utilisé pour la fabrication de circuits intégrés de petite taille, qui équipent la plupart des objets technologiques actuels.

- 9 - Pour produire le silicium, on réduit le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  par le carbure de calcium  $\text{CaC}_2(\text{s})$ . Pour  $T < 1683 \text{ K}$ , aucun changement d'état n'intervient.

L'équation de la réaction est :



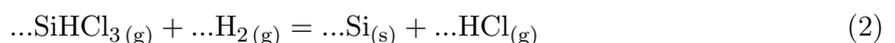
Sa constante d'équilibre est notée  $K_1^0$ .



Courbes  $K_1^0 = f(T)$ ,  $\ln K_1^0 = f(T)$ ,  $\ln K_1^0 = f(1/T)$

- a - À l'aide de la figure ci-dessus, déterminer le signe de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de la réaction 1 puis sa valeur en la supposant indépendante de la température.
- b - Quelle est l'influence d'une augmentation de la température à pression et composition constante? Justifier. En déduire si l'industriel a intérêt à travailler à basse ou haute température.
- 10 - Dans un réacteur de volume constant 10 litres, préalablement vide, on introduit 60 g de  $\text{SiO}_2$  solide et 104 g de  $\text{CaC}_2$  solide. On opère à  $T = 1730 \text{ K} > 1683 \text{ K}$ . On suppose que la phase gazeuse est assimilable à un gaz parfait.
- a - Écrire l'équation (1') en précisant les états physiques des espèces chimiques.
- b - Sachant que la constante d'équilibre de la réaction (1') vaut environ :  $K_1^0(1730\text{K}) = 10^{24}$ , calculer la pression du système si l'équilibre est atteint puis la quantité de matière de monoxyde de carbone formé. On fera un tableau d'avancement. En déduire l'avancement à l'équilibre. Conclure en comparant aux quantités introduites pour les réactifs.
- c - En déduire les quantités de matière des différentes espèces chimiques à l'état final, ainsi que la pression de la phase gazeuse (on arrondira les valeurs).
- 11 - Le silicium obtenu est mis en réaction avec du chlorure d'hydrogène gazeux ( $\text{HCl}$ ) à  $300^\circ\text{C}$ . On forme majoritairement le trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ) mais également le dichlorosilane  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ . Après refroidissement à  $15^\circ\text{C}$ , on obtient un mélange liquide de  $\text{SiHCl}_3$  et de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  de composition molaire 80% en  $\text{SiHCl}_3$ . Une distillation fractionnée permet alors de purifier le trichlorosilane  $\text{SiHCl}_3$ .

Le trichlorosilane ultra-pur est réduit par l'hydrogène vers  $1000^\circ\text{C}$ , selon la réaction :

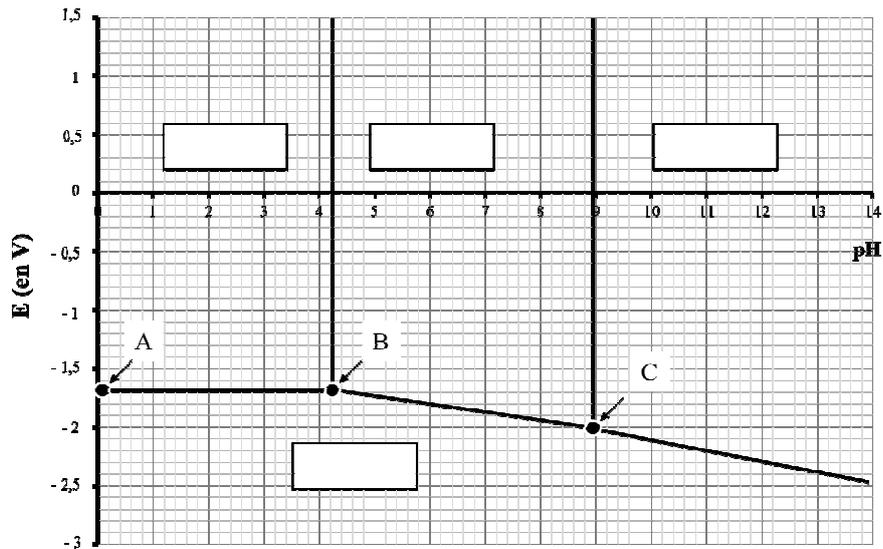


Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium. Le silicium obtenu est directement utilisable pour la fabrication des circuits imprimés.

- a** - Ajuster les nombres stœchiométriques de l'équation 2.
- b** - Que valent à 298 K les enthalpies standard de formation de  $\text{H}_2(\text{g})$  et de  $\text{Si}(\text{s})$  ?
- c** - Donner l'expression de l'enthalpie  $\Delta_r H_2^0$  de la réaction à 298 K. On ne fera pas l'application numérique.
- d** - La réaction est réalisée à la pression  $p = 0.1$  bar. Justifier le choix de pression égale à 0.1 bar plutôt que 1.0 bar à température fixée.

Annexe 2 :

Diagramme E-pH de l'aluminium à 298 K  
 Concentration de trace :  $C_T = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



Coordonnées des points : A : (0,0 ; - 1,72)    B : (4,3 ; - 1,72)    C : (9,0 ; - 2,05)

Annexe 3 :

Evolution du pH lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ( $C_1$ ) par de la soude (C)

