DS n°6

PSI 2021/2022

Durée 4 heures - Calculatrices **autorisées**

I. — Chimie

I.A. — Diagramme $E - pH$ de l'aluminium

I.A. —.1 Introduction

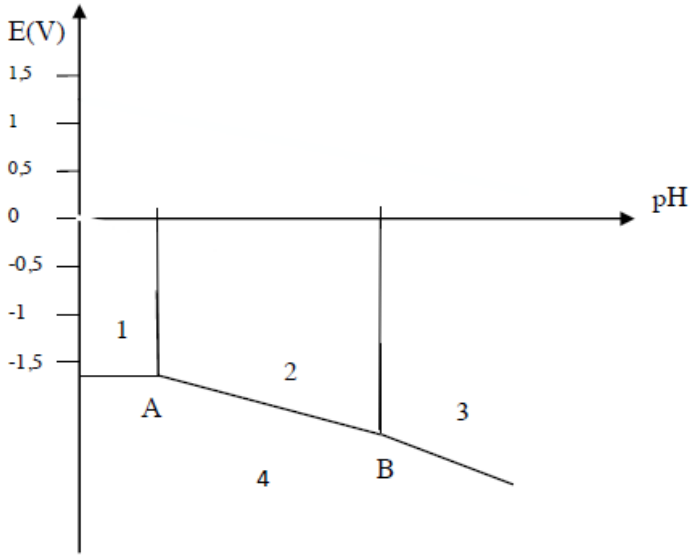
L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Dans cette partie, on supposera les pressions partielles des constituants gazeux égales à la pression standard, soit $P_{O_2} = P_{H_2} = P^0$, avec $P^0 = 1$ bar ou 10^5 Pa.

❑ **1** — Ecrire les deux demi-réactions rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites $E = f(pH)$, figurant dans le diagramme E-pH de l'eau.

❑ **2** — Tracer le diagramme E-pH de l'eau, on veillera à bien préciser les domaines de prédominance de chacune des espèces étudiées.

I.A. —.2 L'aluminium

Les espèces chimiques envisagées ici sont $Al(OH)_3(s)$, Al^{3+}, Al(s) et $Al(OH)_4^-$. On donne le diagramme potentiel-pH de l'aluminium à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de 10^{-2} mol.L^{-1} (figure ci-dessous). Le point A a pour ordonnée : $E = -1,71$ V, le point B a pour abscisse $pH_B = 10$.



❑ **3** — Préciser le degré d'oxydation de l'aluminium dans chacune des espèces envisagées et attribuer, en justifiant, à chacun des quatre domaines numérotés de 1 à 4 l'espèce qui lui est rattachée.

❑ **4** — Déterminer l'abscisse, notée pH_A, du point A.

❑ **5** — Préciser les valeurs des pentes des trois segments figurant sur ce diagramme.

❑ **6** — Déterminer la valeur du potentiel standard $E^0(Al^{3+}/Al)$.

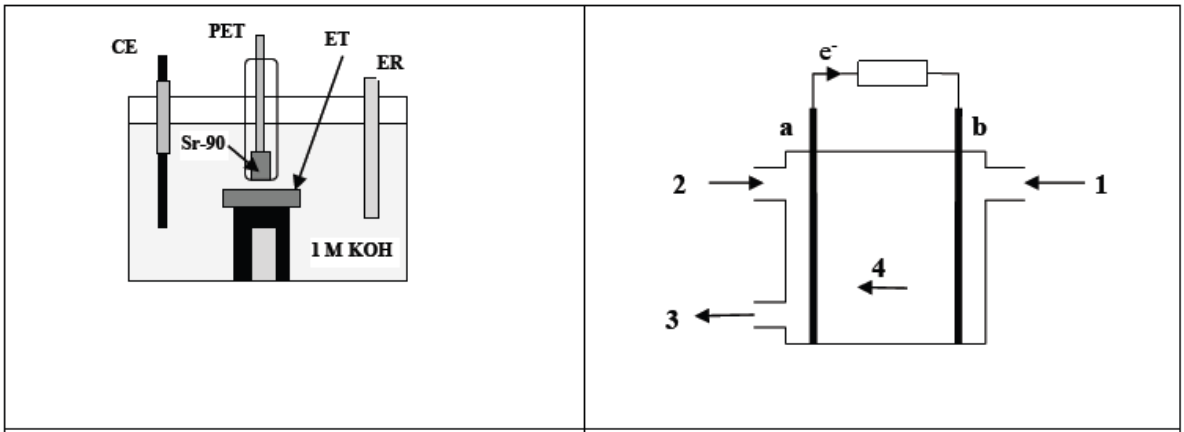
❑ **7** — Définir en quelques mots les termes : passivation, immunité et corrosion. Attribuer à chacun de ces termes une zone dans le diagramme E-pH.

❑ **8** — Par ajout de poudre d'aluminium dans une solution d'acide concentrée, on assiste à une vive réaction accompagnée d'un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ? Préciser l'équation bilan de cette réaction.

❑ **9** — Peut-on laisser sans protection particulière une barre d'aluminium en contact avec de l'eau de pluie ?

I.B. — Une batterie nucléaire à base d'eau

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.



PET : polyethylene terephthalate(film plastique)	*Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC*
Document 1 : vue schématique du dispositif	

❑ **1** — Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel à la surface de l'électrode désignée par **ET**, proposer une signification pour les électrodes désignées par **CE** et **ER**.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux. Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin (pH = 14), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %. On suppose que $P(O_2) = P(H_2) = 1$ bar et que la pile est utilisée à une température de 25°C.

❑ **2** — Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

❑ **3** — Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes *a* et *b* du document 2 (en justifiant bien sûr !).

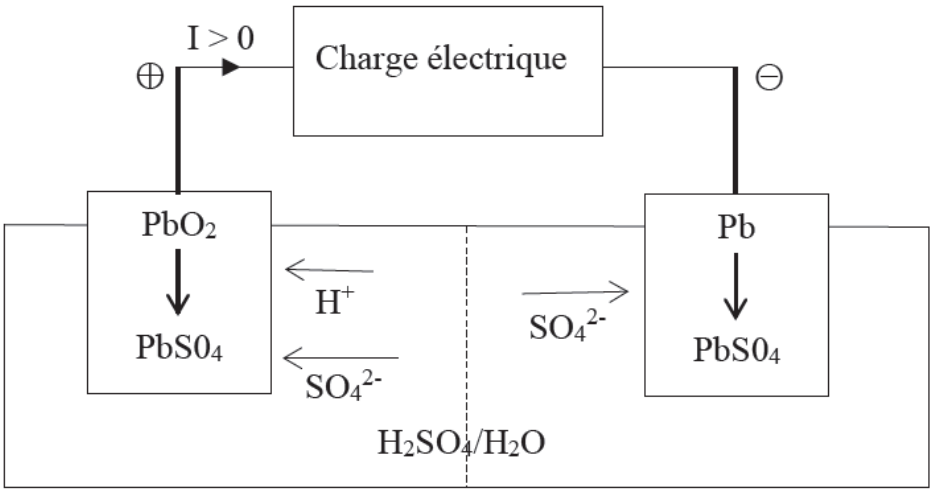
❑ **4** — Calculer les potentiels à pH=14 de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

❑ **5** — Donner l'allure des courbes intensité-potentiel décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

❑ **6** — Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

I.C. — Accumulateur au plomb

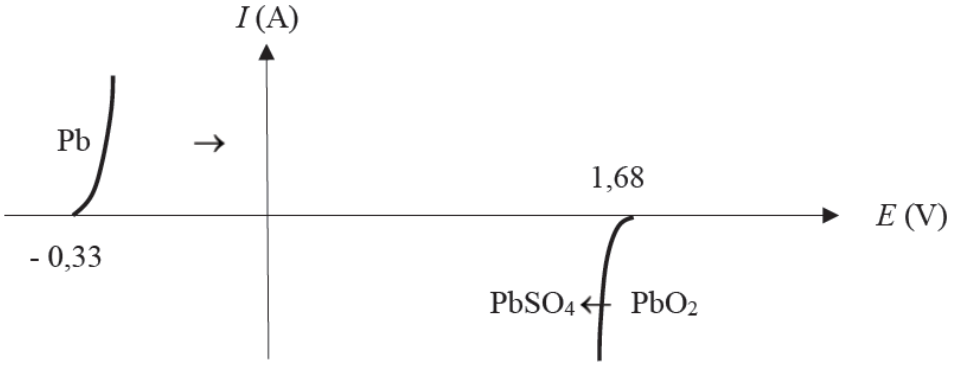
Les couples redox qui interviennent dans un accumulateur au plomb (figure ci-dessous) sont $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$ et $PbSO_4(s)/Pb(s)$.



❑ **1** — Écrire les deux demi-réactions chimiques, en fonctionnement générateur, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.

❑ **2** — La tension ou force électromotrice d'un accumulateur au plomb dépend-elle du pH ? Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré ou non ?

On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A.h. On donne sur la figure ci-dessous, les courbes intensité-potentiel d'un élément de la batterie utilisé en mode décharge.



❑ **3** — Quelle(s) grandeurs(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en série de plusieurs éléments ? Quelle(s) grandeurs(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en parallèle de plusieurs éléments ?

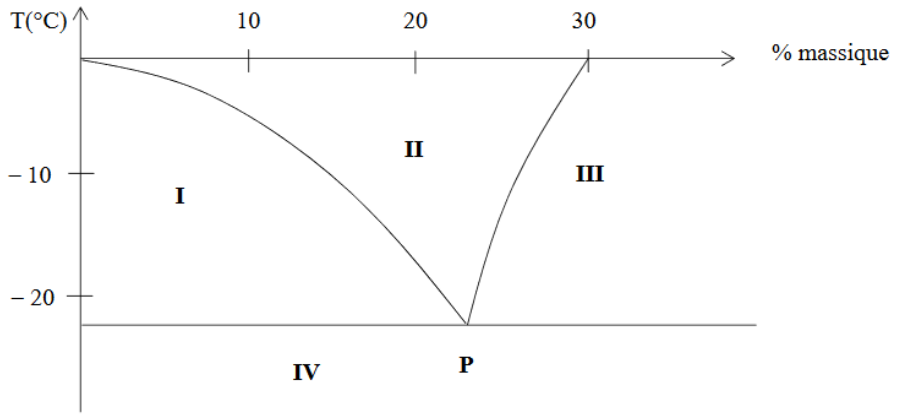
❑ **4** — Combien faut-il associer d'éléments, en série, pour satisfaire le cahier des charges ?

❑ **5** — Exprimer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie en fonction de la capacité Q de la batterie, de la constante F de Faraday et de la masse molaire $M(\text{Pb})$ du plomb.

I.D. — Composition et fonte de la banquise

La banquise est une couche de glace à la surface de la mer. Quand la température de l'eau de mer atteint $-1,8°$C, l'eau salée gèle et emprisonne des gouttelettes de saumure (solution aqueuse de sel de forte concentration). Ensuite, ces gouttelettes de saumure migrent par gravitation vers le bas de la banquise, avant de rejoindre peu à peu la mer. La salinité de la banquise diminue avec le temps.

La banquise arctique pérenne est celle qui ne fond pas en été. Elle sera assimilée à de la glace d'eau douce. On donne sur la figure ci-dessous le diagramme binaire du système (eau-NaCl) sous pression atmosphérique.



❑ **1** — Préciser les phases qui existent dans chacun des domaines I, II, III et IV.

❑ **2** — Tracer la courbe de refroidissement T(°C), en fonction du temps t, d'un verre d'eau de mer initialement à 15 °C placé dans un congélateur maintenu à pression atmosphérique et dont la température intérieure est maintenue à 30°.

❑ **3** — Comment nomme-t-on le point P ? Tracer la courbe de refroidissement d'un verre d'eau salée initialement à la température de 15 °C, ayant la composition du point P.

Données pour la partie Chimie

— On a : $E°(H^+/H_2) = 0$ V; $E°(O_2/H_2O) = 1,23$V,

— On admettra que : $\dfrac{RT}{F}\ln(x) = 0,06\log(x)$,

— On considère l'équilibre de dissociation :

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3OH^- \quad pK_s = 10^{-32}$$

— Surtensions sur électrode de platine des les couples de l'eau (en valeur absolue) : $|\eta|_{O_2(g)/H_2O(l)}$: 0,5 V; $|\eta|_{H^+(aq)/H_2(g)}$: 0,1 V.

— Densité de l'eau des océans : $d = 1,1$.