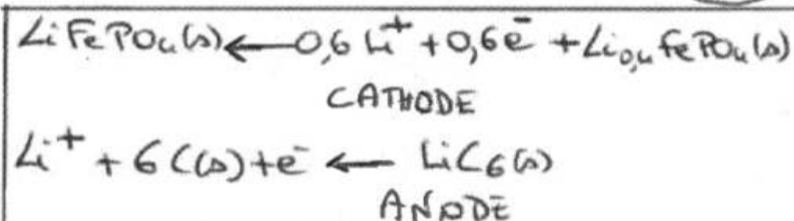
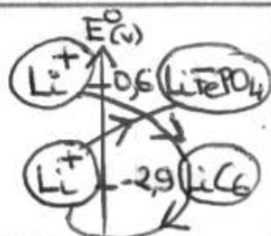


CENTRALE PSI 2023 : UTILISATION DES BATTERIES Li-ion

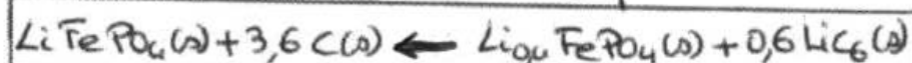
I Étude d'un accumulateur Li-ion

A. Accumulateur Lithium fer phosphate

Q.1 $ox + n e^- \rightleftharpoons red$ donc :
 réduction : cathode
 oxydation : anode



Q.2. On élimine les e^- entre les 2 $\frac{1}{2}$ redox :



Q.3 La capacité est la charge maximale débitée, soit ici $Q = 2600 \text{ mA.h} = 2,6 \times 3600 = 9360 \text{ C}$

$$\text{soit } n = \frac{Q}{F} = \frac{9360}{96500} = 9,70 \cdot 10^{-1} \text{ mol d'électrons}$$

Ce nombre correspond à $\frac{n}{0,6}$ mol de $LiFePO_4(s)$ et à 6n mol de $C(s)$ formés, donc à une masse

$$m = 9,70 \cdot 10^{-1} \left[\frac{6,9 + 55,8 + 31,0 + 4 \times 16,0}{0,6} + 6 \times 12,0 \right] = 32,5 \text{ g}$$

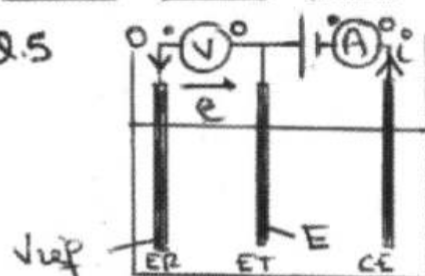
d'accumulateur qui a réagi.

Q.4 Comme $m = 45,5 \text{ g} > 32,5 \text{ g}$, on en déduit qu'il y a des réactions parasites qui consomment une partie

des réactifs, et que d'autres matériaux constituent la pile.

B. Courbe galvanostatique

Q.5



ET électrode de travail étudiée

CE contre électrode, permet à i de circuler

ER électrode de référence V_{ref} connue

(A) mesure i

(V) mesure $e = E - V_{ref} = E = e + V_{ref}$

Q.6 La courbe proposée correspond à une oxydation ($j > 0$) donc (a) : $LiFePO_4(s) \rightarrow Li^+$. Le potentiel d'équilibre est $E = E_{Li^+/LiFePO_4}^0 + 0,059 \times 0,6 \log \frac{[Li^+]}{1 \text{ mol.l}^{-1}}$

soit $E = 0,6 \text{ V}$ d'après la loi de Nernst.

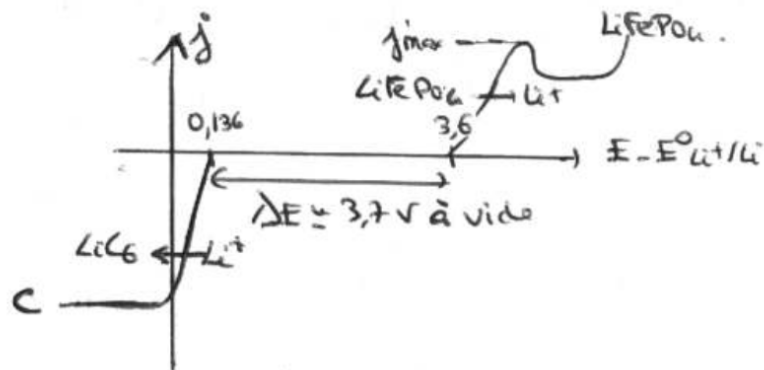
La réaction débute pour $E - E_{Li^+/Li}^0 = 3,6 \text{ V}$ donc pour $E = 0,6 \text{ V}$: il n'y a pas de surtension à l'ide.

Q.7 D'après l'énoncé, pour $E - E_{Li^+/Li}^0 = 5,1 \text{ V}$ soit pour $E = 2,1 \text{ V}$, on rencontre la "mer" du sodium, qui s'oxyde.

Q.8 La réaction est $Li^+ + 6 C(s) + e^- \rightarrow LiC_6(s)$ et à l'équilibre $E = E_{Li^+/LiC_6}^0 + 0,059 \log [Li^+]$
 $= -2,9 + 0,059 \log 4 = -2,86 \text{ V}$

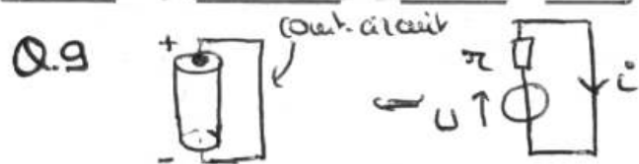
donc $E - E_{Li^+/Li}^0 = 0,136 \text{ V}$

On a d'autre part un pôle de diffusion de Li^+ à l'électrode



On garde donc $\Delta E = 3,7 \text{ V}$ en fonctionnement nominal ($j < j_{\text{max}}$)

C. Échauffement d'un accumulateur



En supposant $U = Cte$, on a $i = \frac{U}{R} = \frac{3,7}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 480,5 \text{ A}$

Comme $Q = 2,6 \text{ A.h}$, le temps de décharge est $\Delta t = \frac{2,6}{480,5}$

Doit $\Delta t = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ h} = 19,5 \text{ s}$

Q.10 On applique le premier principe à l'accumulateur en supposant la transformation adiabatique (toute l'énergie dégagée par effet Joule sert à augmenter la température de l'accumulateur) :

$$m C_p \Delta T = \pi i^2 \Delta t = \Delta T = \frac{\pi i^2 \Delta t}{m C_p} = \frac{7,7 \cdot 10^3 \times 480,5^2 \times 19,5}{45,5 \times 0,73}$$

Doit $\Delta T = 1040 \text{ K}$ les courts-circuits pourraient engendrer une explosion.

Q.11 $\text{O}_2(\text{g})$ est dans son état standard de référence (corps simple et peu stable à la température considérée) = $\Delta_f H^\circ [\text{O}_2(\text{g})] = 0$

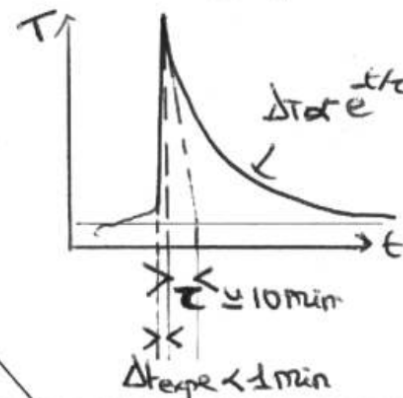
Q.12 D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 3 \times (-393,5) + 2 \times (-241,8) - (-1165,30) = -498,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique, il y aura élévation de T

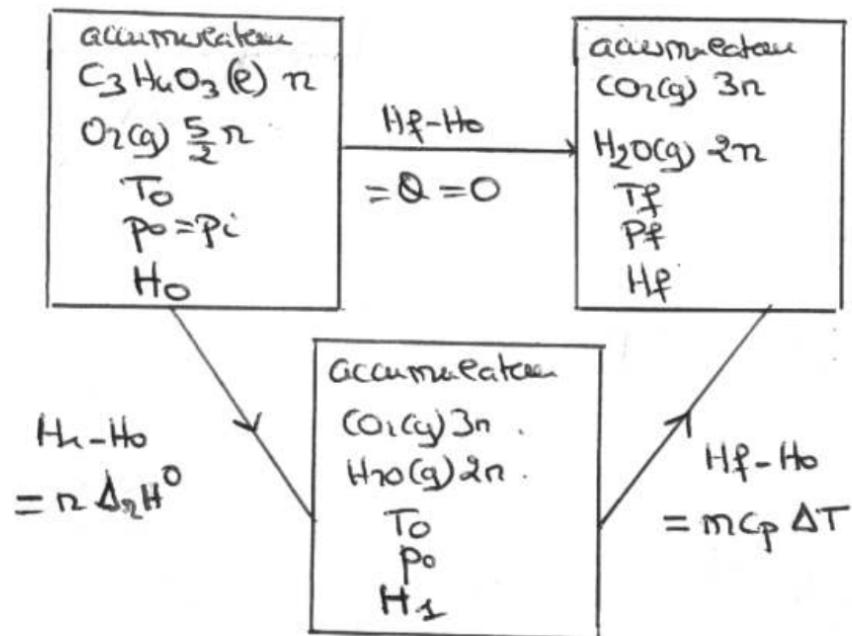
Q.13 Le calorimètre n'est pas parfaitement calorifuge puisque la température décroît après la fin de la réaction.

Q.14 En supposant la décroissance exponentielle avec une asymptote à 20°C on obtient $\tau = 10 \text{ min}$



Comme $\Delta t_{\text{exp}} < 1 \text{ min}$ (durée de l'explosion) on peut bien négliger les pertes du calorimètre pendant l'explosion.

Q.15. La figure 4 permet d'estimer l'élévation de température lors de l'expression : $\Delta T = 900 - 129 = 771 \text{ K}$
 On applique le 1^{er} principe à l'accumulateur (on néglige la capacité thermique des gaz formés) :



$$\Rightarrow n = \frac{m_{Cp} \Delta T}{-\Delta_2 H^\circ} = \frac{45,5 \times 0,13 \times 771}{498,8 \cdot 10^3}$$

$$n = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol (soit } m_{C_3H_8O_3} = 4,5 \text{ g, l'hypothèse est vérifiée...)}$$

Q.16 Soit $n_i = \frac{P_i V_0}{RT_i}$ le nbre de mole initial d'air.
 On a en fin de réaction $n_i + 5n$ mol de gaz à P_f et T_f dans V_0 , avec $T_f = T_i - \frac{n \Delta_2 H^\circ}{m_{Cp}}$

$$\Rightarrow n_i + 5n = \frac{P_f V_0}{RT_f} \Leftrightarrow \frac{P_i V_0}{RT_i} + 5n = \frac{P_f V_0}{RT_i - n \Delta_2 H^\circ / m_{Cp}}$$

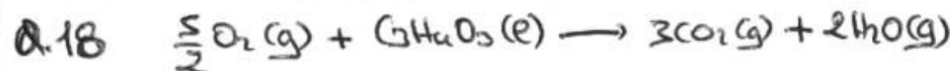
Doit $\left[\frac{P_i V_0}{RT_i} + 5n \right] \left[1 - \frac{n \Delta_2 H^\circ}{m_{Cp} T_i} \right] = \frac{P_f V_0}{RT_i}$, équation du 2nd degré $[6,04 \cdot 10^3 + 5n][1 + 50,4n] = 0,454 n_i P_f = 75 \text{ bar} = P_{\text{lim}}$

$$\Rightarrow n_{\text{lim}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} < n \Rightarrow P_f > 75 \text{ bar}$$

(il aurait été plus facile de calculer P_f à Q.15 !)

Q.17 La Janne de Sécurité s'ouvre à une pression inférieure à 75 bar, ce qui empêche la destruction du calorimètre.

D. Emballage thermique
 on note $\alpha = \lambda_{\text{dis}}$



E.I. : $\frac{5}{2} n_0 \quad n_0$
 (mol)
 E(f) : $\frac{5}{2} n_0(1-\alpha) \quad n_0(1-\alpha) \quad 3n_0\alpha \quad 2n_0\alpha$

$$J = k [C_3H_8O_3] = k \frac{n_0(1-\alpha)}{V} \quad \leftarrow \text{volume de l'accumulateur}$$

Q.19 $k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ E_a : énergie d'activation > 0
 $\uparrow$
 facteur de fréquence $\Rightarrow k \uparrow \text{ si } T \uparrow \text{ donc } J \uparrow \text{ si } T \uparrow$

Q.20 Entre t et $t+dt$ α : $\alpha \rightarrow \alpha + d\alpha$

$$dH = \underbrace{\Delta_2 H^\circ n_0 d\alpha}_{\text{réaction à } T \text{ constante}} + \underbrace{m_{Cp} dT}_{\text{échauffement}} = 0 \quad \leftarrow \text{adiabatique}$$

D'autre part on a $\alpha = \frac{1}{V} n_0 \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{V} n_0 (1-\alpha)$
 J litre molaire
 J litre molaire
 $= d\alpha = k(1-\alpha) dt$

d'où $m_C p dT = -\Delta H^\circ n_0 k(1-\alpha) dt$

$$\therefore \frac{dT}{dt} = -\frac{n_0 \Delta H^\circ}{m_C} k_0 (1-\alpha) e^{-E_a/RT} : \beta = -\frac{n_0 \Delta H^\circ k_0}{m_C}$$

Q.21 Pour $\alpha = d \sin \alpha \ll 1$ $\frac{dT}{dt} = \beta e^{-E_a/RT}$: $\frac{dT}{dt}$
 est une fonction exponentielle croissant de T
 = α y a emballement thermique

Q.22 pour $\alpha \ll 1$, $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln \beta - \frac{E_a}{RT}$

donc la courbe théorique $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une
 droite de pente $\boxed{-\frac{E_a}{R} = p}$.

En supposant que le modèle affine soit compatible
 avec les mesures (on ne peut pas se fier sans
 connaissance des incertitudes de mesure), on est

$$p = \frac{-5}{(2,15-1,50) \cdot 10^3} = -2 \cdot 10^4 \cdot K^{-1} \text{ d'où } \boxed{E_a = 8,31 \times 2 \cdot 10^4 = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Centrale PSI 2021

IV Aimants des rotors

IV.A - Extraction du néodyme

Q30. La masse de d'oxyde de néodyme contenue dans une tonne de minerai est comprise entre
 $0,6 \times 0,15 \times 1000 = 90 \text{ kg}$ et $0,7 \times 0,15 \times 1000 = 105 \text{ kg}$. La fraction massique de néodyme dans
 le minerai vaut

$$\frac{2M(\text{Nd})}{2M(\text{Nd}) + 3M(\text{O})} = \frac{2 \times 144,2}{2 \times 144,2 + 3 \times 16} = 0,857$$

d'où la masse de néodyme par tonne de minerai

$$77 \text{ kg} < m < 90 \text{ kg}$$

IV.B - Corrosion des aimants

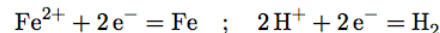
Q31.

Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃
0	II	III	III

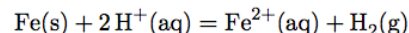
- corrosion : Fe^{2+} , Fe^{3+}
- passivation : Fe_2O_3
- immunité : Fe

Q32. En l'absence de dioxygène dissous et en milieu acide, l'oxydation du fer conduit à Fe^{2+} stable en présence d'eau :

- demi-réactions associées



- équation-bilan (2 électrons échangés)

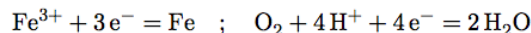


- constante d'équilibre

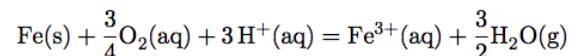
$$\log K^\ominus = \frac{2(E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}))}{0,06} = 14,7 \quad ; \quad K^\ominus = 10^{14,7} = 4,6 \times 10^{14}$$

En présence de dioxygène dissous et en milieu acide ($\text{pH} < 1,67$), l'oxydation du fer conduit à Fe^{3+} ($\text{pH} < 1,67$) ou Fe_2O_3 . En l'absence de données sur Fe_2O_3 , on se limite à la réaction conduisant à Fe^{3+} :

- demi-réactions associées



- équation-bilan (pour un coefficient stœchiométrique pour le fer égal à 1, soit 3 électrons échangés)



- Pas de donnée sur le couple Fe^{3+}/Fe : on peut soit calculer le potentiel associé à partir de l'égalité des potentiels d'équilibre (ce qui ne me semble pas dans l'esprit du programme actuel) :

$$E = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{3} \log[\text{Fe}^{3+}] = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) =$$

$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

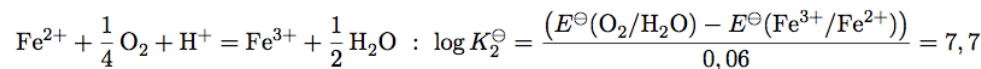
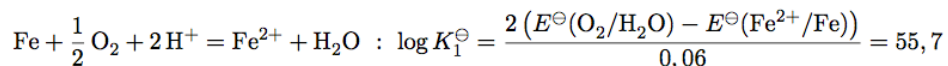
ce qui conduit en éliminant les termes logarithmiques à la relation

$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}{3} = -0,037 \text{ V}$$

puis

$$\log K^\ominus = \frac{3(E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}))}{0,06} = 63,3 \quad ; \quad K^\ominus = 10^{63,3} = 2 \times 10^{63}$$

soit écrire la réaction comme superposition des deux réactions d'oxydation successives de Fe en Fe^{2+} puis de Fe^{2+} en Fe^{3+} et utiliser les relations entre $K^\ominus$, ce qui me semble bien plus dans l'esprit du programme



d'où

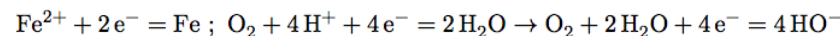
$$\log K^\ominus = \log K_1^\ominus + \log K_2^\ominus = \frac{3E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 2E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,06} = 63,3$$

ce qui donne naturellement le même résultat

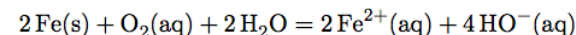
On en déduit que ces deux réactions sont quasi-totales : le fer s'oxyde facilement en présence d'eau.

Remarque : ne pas donner le potentiel du couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) pour imposer son calcul me semble relever de la mesquinerie et de l'exercice de style : un calcul long et fastidieux, qui ne me semble pas dans l'esprit du programme, pour conclure à l'oxydation du fer par l'eau en présence ou non de dioxygène dissous.

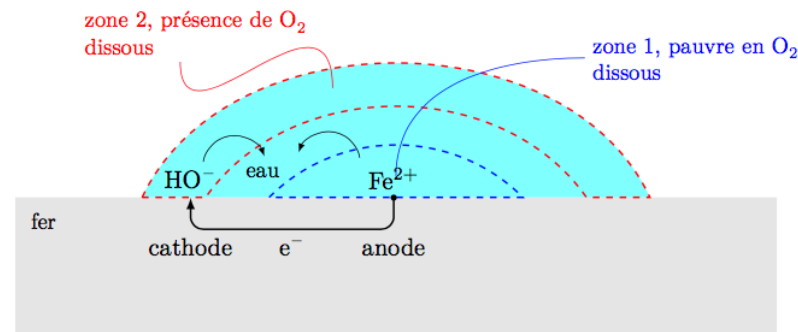
Q33. Les nouvelles demi-équations sont



soit l'équation-bilan



- La réduction du dioxygène se produit dans la zone où sa concentration est la plus forte (zone de potentiel le plus élevé, cathode), donc en périphérie de la goutte, en contact avec le fer pour permettre l'échange électronique ;
- l'oxydation du fer se produit dans la zone centrale de la goutte (potentiel le plus bas, puisque la concentration de dioxygène est la plus faible, anode).

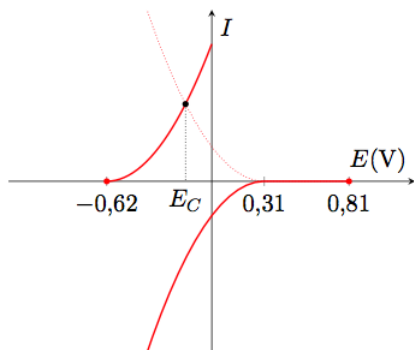


Q34. On calcule les potentiels à l'équilibre. Pour l'oxygène dissous, en l'absence de données thermodynamiques, on suppose que l'influence de son activité sur le potentiel est négligeable.

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log(a(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4) \approx 1,23 - 0,06\text{pH} = 0,81 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,62 \text{ V}$$

D'où le tracé des courbes intensité-potentiel, en tenant compte de la surtension.



Si les courbes sont symétriques (on peut toujours rêver, surtout lorsqu'un des couples présente une surtension importante et l'autre non), le potentiel de corrosion, égal au potentiel pour lequel les intensités anodique et cathodique sont exactement égales en valeur absolue, correspond à la moyenne des potentiels pour lesquels les courbes décollent de l'axe des abscisses, en tenant compte de la surtension à vide, dont la définition est totalement qualitative. Moyennant toutes ces hypothèses, dont le seul objectif est de faire une application numérique, on obtient :

$$E_c = \frac{(0,81 - 0,31) - 0,62}{2} = -0,155 \text{ V}$$

Remarque : plutôt que de faire toutes ces hypothèses qui n'ont aucun sens physique, il aurait mieux valu demander aux candidats de proposer un tracé qualitatif illustrant la détermination graphique de E_C (et de l'intensité de corrosion).

Q35. En milieu marin, l'eau est plus conductrice du fait des sels dissous, donc la résistance interne plus faible. Comme les pentes des courbes intensité-potential sont plus fortes, le courant de corrosion correspondant à E_c est plus fort, donc la corrosion plus rapide.

IV.C - Protection des aimants

Q36.

- La demi-réaction de réduction du nickel, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$, conduit au bilan $n(\text{e}^-) = 2n(\text{Ni})$ liant la quantité d'électrons échangés au nombre de moles de nickel formé. On en déduit la relation

$$I\Delta t = Q = n(\text{e}^-)\mathcal{F} = 2\mathcal{F}n(\text{Ni})$$

- La quantité de nickel formé est liée aux caractéristiques du dépôt par la relation

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{\mathcal{M}(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni})V_{\text{dépôt}}}{\mathcal{M}(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni})S_r h}{\mathcal{M}(\text{Ni})}$$

- On en déduit la relation

$$I\Delta t = 2 \frac{\rho(\text{Ni})S_r h}{\mathcal{M}(\text{Ni})}$$

soit

$$\Delta t = \frac{2\mathcal{F}\rho(\text{Ni})S_r h}{\mathcal{M}(\text{Ni})I} = 2,3 \times 10^4 \text{ s} = 6 \text{ h } 20 \text{ min}$$

Q37. D'après la demi-réaction rédox (question précédente), le potentiel d'équilibre pour le nickel vaut pour $[\text{Ni}^{2+}] = C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$

$$E_{\text{Nernst}} = E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,06}{2} \log C_0 = E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$$

On en déduit la surtension cathodique

$$\eta = E_C - E_{\text{Nernst}} = -0,25 \text{ V}$$

Ce qui permet de calculer la densité de courant pour la formation du nickel :

$$\log |j_{\text{Ni}}| = \frac{-0,25 + 0,30}{-0,15} = -0,33 : |j_{\text{Ni}}| = 0,464 \text{ A dm}^{-2}$$

puis l'intensité utile associée

$$I_u = S_r |j_{\text{Ni}}| = 2,92 \text{ A}$$

Tous les autres facteurs étant identiques, on peut relier les épaisseurs théorique et idéale du dépôt formé (proportionnelles d'après la question précédente à l'intensité) :

$$\frac{h_{\text{réel}}}{h_{\text{théorique}}} = \frac{I_u}{I} : h_{\text{réel}} = \frac{I_u}{I} h_{\text{théorique}} = 36,6 \mu\text{m}$$

La réaction parasite est vraisemblablement la réduction de l'eau en dihydrogène. On calcule le potentiel d'équilibre dans les conditions de l'électrolyse ($p\text{H} = 4,5$, $p(\text{H}_2) = p^\ominus$) : $E_{\text{eq}} = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06p\text{H} = -0,27 \text{ V}$: si la surtension cathodique sur électrode de fer n'est pas trop importante cette réaction peut être cinétiquement comparable à celle de la réduction des ions Ni^{2+}

Q38. Le fer est plus réducteur que le nickel, donc ne serait plus protégé s'il se trouvait en contact avec l'eau à cause d'une fissure dans le revêtement de nickel (oxydation préférentielle du fer par rapport au nickel).

Au contraire un dépôt de zinc, plus réducteur que le fer, permettrait d'assurer la protection du fer même en présence d'une fissure de manière analogue au principe de l'anode sacrificielle (dans le cas du zingage, on compte cependant sur la passivation efficace par les produits d'oxydation du zinc tant que la couche de zinc n'est pas détériorée).

Centrale PSI 2020

III NOx et production de gaz à effet de serre

Q28. On se place dans l'approximation d'Ellingham, en supposant que le résultat à 298 K reste proche de la valeur à la température où la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ est étudiée.

$$\Delta_r H^\ominus = 90,4 \times 2 - 0 - 0 = 180,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

il s'agit d'une réaction endothermique, favorisée thermodynamiquement par une température élevée.

Q29. On calcule pour la réaction précédente $\Delta_r S^\ominus = 210,6 \times 2 - 191,5 - 205,24 = 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, d'où à $T = 1450 \text{ K}$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus}{RT}\right) = 6 \times 10^{-6} \ll 1$$

La réaction est donc peu avancée. En faisant alors l'hypothèse que les fractions molaires de N_2 et O_2 sont inchangées par rapport au cas où la réaction ne se produit pas, $x(\text{N}_2) = 0,8$, $x(\text{O}_2) = 0,2$. La condition d'équilibre s'écrit

$$K^\ominus = Q_r = \frac{P(\text{NO})^2}{P(\text{N}_2)P(\text{O}_2)} = \frac{x(\text{NO})^2}{x(\text{N}_2)x(\text{O}_2)}$$

soit

$$x(\text{NO}) = \sqrt{K^\ominus x(\text{N}_2)x(\text{O}_2)} = 9,8 \times 10^{-4} \approx 10^{-3} \ll 1$$

L'hypothèse d'une réaction peu avancée est validée par le calcul.

Q30. La seconde réaction est exothermique, donc favorisée par des températures peu élevées : on l'étudie à une température plus basse que celle de la chambre de combustion, où la première réaction, endothermique est susceptible de se produire.

Q31.

- Chacune des études cinétiques est réalisée avec une concentration initiale de O_2 largement supérieure à la concentration initiale de NO : on peut faire l'hypothèse d'une concentration en dioxygène O_2 constante durant les expériences, ce qui permet d'étudier la cinétique par rapport au monoxyde d'azote NO .
- Le logarithme de la vitesse en fonction de la concentration $[\text{NO}]$ est une droite de pente voisine de 2 : on peut proposer un ordre partiel 2 par rapport à NO : $v = k([\text{O}_2]) \times [\text{NO}]^2$.
- Si la réaction présente un ordre par rapport à $[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0$ constant au cours de l'expérience, on peut écrire $v = k[\text{O}_2]^\alpha [\text{NO}]^2$, soit pour une même concentration $[\text{N}_2]$ et deux concentrations différentes en dioxygène :

$$\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[\text{O}_2]_{02}}{[\text{O}_2]_{01}}\right)$$

Les deux droites expérimentales sont parallèles, ce qui confirme l'indépendance du rapport v_2/v_1 vis à vis de la concentration $[\text{NO}]$, et en considérant les ordonnées à l'origine données par les régressions linéaires

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{O}_2]_{02}}{[\text{O}_2]_{01}}\right)} = 1,02 \approx 1$$

- Les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre partiel 1 par rapport au dioxygène, et on peut écrire

$$v = k[\text{O}_2][\text{NO}]^2$$

- On constate que les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques, ce qui pourrait (hors programme) être interprété en disant que l'équation-bilan traduit l'acte élémentaire de la réaction (mais les réactions impliquant une collision trimoléculaire sont relativement rares)
- Chacune des deux expériences permet de déterminer une constante de vitesse apparente k_{app} pour NO telle que

$$\ln(v) = \ln(k[\text{O}_2]) + 2\ln[\text{NO}] = \ln(k_{\text{app}}) + 2\ln[\text{NO}] ; \ln(k_{\text{app}}) = \ln k + \ln[\text{O}_2]$$

Les valeurs expérimentales de $\ln(k_{\text{app}})$ sont les ordonnées à l'origine des droites de régression linéaire. On déduit des deux expériences les valeurs

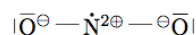
$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{O}_2]} = 4,44/4,54$$

d'où, la vitesse étant exprimée en $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, la concentration $[\text{NO}]$ en $\mu\text{mol L}^{-1}$ et la concentration $[\text{O}_2]$ en mol L^{-1}

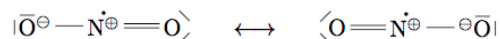
$$k = 4,5 (\mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) (\mu\text{mol L}^{-1})^{-2} (\text{mol L}^{-1})^{-1} = 4,5 \times 10^{-6} \mu\text{mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1}$$

Q32. La forme de Lewis de NO_2 peut s'établir de la manière suivante :

- il y a $2 \times 6 + 5 = 17$ électrons de valence à répartir, soit 8 paires et un électron célibataire
- comme il s'agit d'un oxyde d'azote, on considère le squelette $\text{O}-\text{N}-\text{O}$
- on répartit les électrons en respectant la règle de l'octet pour les atomes d'oxygène, ce qui conduit à la forme



- pour diminuer les charges formelles et s'approcher de la règle de l'octet pour l'atome d'azote on peut former une seconde liaison entre l'atome d'azote et l'un des atomes d'oxygène, ce qui donne deux formes mésomères



- l'atome d'azote appartenant à la seconde ligne du tableau périodique, il n'est pas possible de former une seconde double liaison azote-oxygène, car alors l'atome d'azote serait entouré de 9 électrons.
- l'électron célibataire pourrait être porté par l'atome d'oxygène simplement lié à l'atome d'azote, ce qui conduirait à une structure sans charge formelle, mais qui ne respecterait pas l'électronégativité relative des atomes (supérieure pour O par rapport à N) : on reste donc sur la structure précédente.

Remarque : Ce genre de structure de Lewis me semble hors de portée de la plupart de nos étudiants.

Q33. D'après la figure, le rendement quantique de la réaction est nul si $\lambda > 400 \text{ nm}$ et proche de 1 si $\lambda < 400 \text{ nm}$: la réaction n'a lieu que lorsque les photons incidents ont une énergie supérieure à

$$e_{\min} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 4,97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

en considérant que la réaction implique une molécule et un électron, l'énergie précédente est l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison. On en déduit l'énergie nécessaire à la dissociation d'une mole de liaisons :

$$E_{\text{diss}} = N_A \frac{hc}{\lambda} = 299 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cette énergie est intermédiaire entre les énergies de dissociation de $\text{N}-\text{O}$ et $\text{N}=\text{O}$: les liaisons NO dans NO_2 sont intermédiaires entre une simple et une double liaison (phénomène de résonance entre les deux formes symétriques pour lesquelles chaque liaison NO est soit simple, soit double)

IV Aluminium et alliage 2024

Q34. Il faut estimer la masse volumique de l'aluminium (même si on la connaît) :

- il s'agit d'une maille cfc, donc la maille contient en propre 4 atomes :
 - à chacun de ses 8 sommets un atome partagé entre 8 mailles soit un atome en propre (noir et gris dans le schéma ci-dessous)
 - au centre de chacune de ses 6 faces un atome partagé entre 2 mailles soit 3 atomes en propre (bleu dans le schéma ci-dessous)
- le rayon atomique de l'aluminium vaut $r = 143 \text{ pm}$, et les atomes sont tangents le long des diagonales des faces de la maille, de longueur $\sqrt{2}a$ où a est le paramètre de maille, soit la relation $\sqrt{2}a = 4r$ puisque la diagonale d'une face correspond à 3 atomes, soit 2 distances entre centres d'atomes



maille cfc
noir/gris : atomes aux sommets
bleu : centre des faces

une face de la maille

- la masse volumique de l'aluminium a pour expression

$$\rho(\text{Al}) = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4M(\text{Al})/N_A}{a^3} = \frac{4M(\text{Al})}{N_A(4r/\sqrt{2})^3} = \frac{M(\text{Al})}{4\sqrt{2}N_A r^3}$$

soit une masse volumique et une densité égales à

$$\rho = 2,71 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} ; d = 2,71$$

L'aluminium a une masse volumique environ trois fois plus faible que celle du fer, d'où son intérêt en construction aéronautique pour diminuer la masse des avions donc la force de portance nécessaire à leur sustentation.

Q35. Le composé défini (trait vertical, voir graphique ci-dessous) se cache tout à droite de la figure. En l'absence de graduation on estime la composition massique à $w(\text{Cu}) = 53\%$ et $w(\text{Al}) = 47\%$. On choisit d'écrire la formule de ce composé Al_xCu , d'où la relation

$$w(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{M(\text{Cu}) + xM(\text{Al})}$$

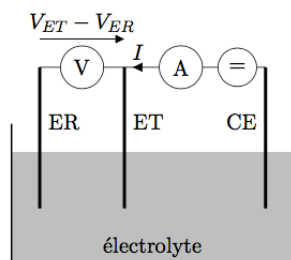
soit

$$x = \frac{M(\text{Cu})(1 - w(\text{Cu}))}{M(\text{Al})w(\text{Cu})} = 2,08 \approx 2$$

On en déduit la formule du composé défini : Al_2Cu

Remarque : ce diagramme binaire sort du cadre du programme de PSI : miscibilité partielle en phase solide

Q38.



- ER : électrode de référence ;
- ET : électrode de travail ;
- CE : contre-électrode ;
- V : milli-voltmètre ;
- A : milli-ampèremètre ;
- = : source continue réglable

En dehors de l'électrode de travail, qui est celle où les phénomènes sont étudiés, les deux électrodes nécessaires sont :

- l'électrode de référence permettant la détermination du potentiel de l'électrode de travail à partir de la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, conçue de manière à ce que son potentiel ne dépende pas des conditions expérimentales. Cette mesure nécessite une intensité nulle à travers l'électrode de référence, ce que permet l'utilisation du voltmètre à haute impédance d'entrée ;
- la contre-électrode qui permet la circulation d'un courant non nul à travers la boucle électrode de travail/contre-électrode/électrolyte.
- si on supprime l'électrode de référence, il n'est plus possible de mesurer le potentiel de l'électrode de travail, si on supprime la contre-électrode la circulation du courant n'est plus possible

Q39.

- milieu acide : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$
- milieu basique (rajout de 2HO^- pour neutraliser les ions H^+) :
 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$

Q40. *Remarque* : la notion de potentiel standard apparent n'est pas au programme

Le potentiel standard apparent est calculé pour des conditions standard : $p(\text{H}_2) = p^\ominus$, à l'exception du pH égal d'après l'énoncé à 14. On applique la loi de Nernst au couple (H^+/H_2) :

$$E_{\text{app}} = E^\ominus + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} \right) = 0 - 0,03 \log \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \right) - 0,06\text{pH} = -0,84 \text{ V}$$

En tenant compte des valeurs données des surtensions cathodiques à vide, on obtient les potentiels de début de réduction de l'eau à $\text{pH} = 14$ et pour $p(\text{H}_2) = p^\ominus = 1$ bar (le dihydrogène produit se dégage dans l'eau sous une pression de 1 bar imposée par l'atmosphère)

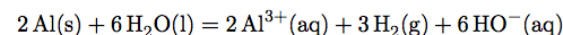
- sur Cu, $E = E_{\text{app}} + \eta = -0,84 - 0,1 = -0,94 \text{ V}$
- sur Al, $E = E_{\text{app}} + \eta = -0,84 - 1 = -1,84 \text{ V}$

En accord avec les tracés associés.

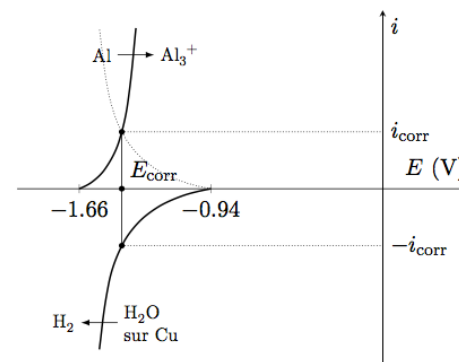
Q41. Les deux demi-réactions en jeu sont :

- oxydation : $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$
- réduction ($\text{pH} = 8$, milieu basique) : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$

soit l'équation-bilan :



Q42.

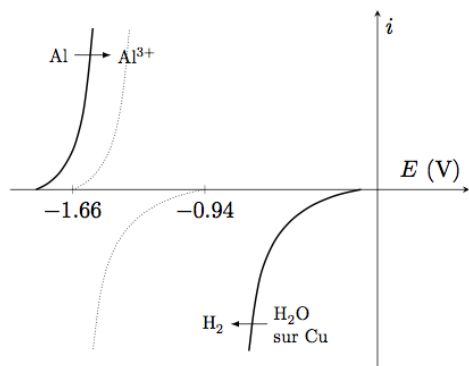


- En présence de cuivre, la réduction de l'eau se produit essentiellement sur le cuivre : les courbes impliquées sont la courbe de réduction de l'eau sur le cuivre et la courbe d'oxydation de l'aluminium. Le potentiel de corrosion correspond au potentiel commun aux deux courbes (les deux électrodes sont en court-circuit et on néglige la résistance de l'électrolyte) pour des valeurs opposées de l'intensité (l'intensité se conserve et par convention $I_{\text{anode}} > 0$ et $I_{\text{cathode}} < 0$). On peut trouver graphiquement la valeur de E_{corr} en traçant la courbe symétrique de la courbe cathodique par rapport à l'axe des abscisses (en pointillés sur le schéma : on compte l'intensité cathodique positivement) : le point d'intersection entre la courbe anodique et cette nouvelle courbe donne le potentiel et le courant de corrosion.

- On peut déterminer le courant de corrosion en plaçant un ampèremètre entre les deux électrodes (Al et Cu) plongeant dans l'électrolyte. L'ensemble des deux électrodes et de l'électrolyte forme une pile en court-circuit lorsque les deux métaux sont en contact (en négligeant la résistance interne de l'ampèremètre, ce qui n'est pas toujours possible)

Q43. En l'absence de donnée sur le couple $(\text{AlCl}_4^-/\text{Al})$ (valeur de $E^\ominus$ ou constante de formation du complexe selon $\text{Al}^{3+} + 4\text{Cl}^- = \text{AlCl}_4^-$), on ne peut pas quantifier les modifications de la courbe anodique de l'oxydation de l'aluminium. Qualitativement, la complexation des ions Al^{3+} conduit à une diminution de leur concentration, donc à une diminution du potentiel de Nernst du couple $(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$ donné par la relation $E = E^\ominus + 0,02 \log[\text{Al}^{3+}]$: la courbe anodique se déplace vers les bas potentiels.

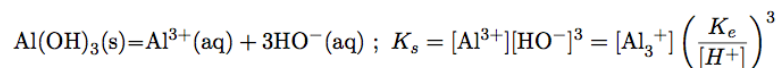
À $\text{pH} = 3$, les courbes cathodiques sont translatées vers les potentiels élevés, car le potentiel de Nernst vaut à ce pH $E = 0 - 0,03\text{pH} = -0,09\text{ V}$ et non plus $-0,84\text{ V}$: on constate alors que le courant de corrosion donc la vitesse de corrosion sont fortement augmentés.



pointillés : courbes initiales
trait plein : $\text{pH} = 3$, prise en compte de l'ion AlCl_4^-

En se basant sur le schéma de l'énoncé, on peut supposer que l'espèce passivante $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forme à l'ouverture de la cavité (où le pH redevient proche du $\text{pH} = 8$ de l'eau de mer, valeur pour laquelle $\text{Al}(\text{OH})_3$ est stable), et que le dépôt formé peut finir par obturer la cavité de la piqure, et ainsi bloquer son évolution. Par contre ce phénomène entraîne la présence d'eau dans les cavités formées, et la résistance mécanique de cette couche passivante est certainement très faible.

Q44. L'équilibre de dissociation du précipité impliquant Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_3$ s'écrit



soit

$$\text{p}K_s = -\log[\text{Al}_3^+] + 3\text{p}K_e - 3\text{pH}$$

avec la convention de tracé, $[\text{Al}^{3+}] = c_1$ sur la frontière et

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{\log c_1 + \text{p}K_s}{3} = 3$$

Q45. On peut penser que $\text{Al}(\text{OH})_3$ forme une couche passivante qui sépare l'aluminium de l'électrolyte, et empêche le transfert des Al^{3+} formés par l'oxydation vers l'électrolyte. Cependant d'après l'énoncé et la question précédente, en présence d'ions chlorure, l'aluminium est oxydé sous forme de AlCl_4^- soluble, et le pH en fond de piqure est inférieur à 3, ce qui entraîne la dissociation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en espèces solubles ne permettant pas la passivation.