

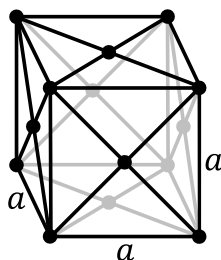
Partie I - Autour de l'aluminium

D'après CCP TSI chimie 2014

L'élément aluminium

- 1 - a - Le numéro atomique d'un élément correspond au nombre de protons contenus dans le noyau. Il est noté Z .
- b - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 Les sous-couches de valence sont celles de plus grand n (et $n - 1$ pour les sous-couches d). Ici ce sont donc celles où $n = 3$, donc $3s^2 3p^1$.
 Les sous-couches de cœur sont les autres : $1s^2 2s^2 2p^6$.
- c - L'atome va tendre à se ramener à la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Dit autrement, il est plus stable si ses couches sont toutes pleines. Ici ceci est réalisé pour la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$, ce qui correspond à perdre 3 électrons, donc à l'ion Al^{3+} .

L'aluminium comme matériau léger



2 - a -

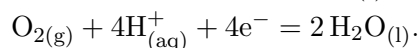
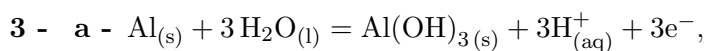
- b - Nombre d'atomes en propre dans une maille élémentaire : $N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$.

$$\text{Masse d'un atome d'aluminium : } m = \frac{M_{\text{Al}}}{N_A}$$

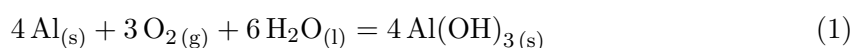
$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{4m}{a^3}$$

Ceci est plus de deux fois inférieur à la masse volumique de l'acier. Utiliser l'aluminium permet donc un gain de masse, et donc une consommation de carburant moins importante.

L'aluminium comme source d'énergie



On fait ensuite la somme de 4 fois la première et 3 fois la seconde (pour éliminer les électrons).
 On obtient bien :



- b - On suppose ici que l'aluminium est le réactif limitant. Soit n_0 la quantité initiale de $\text{Al}_{(s)}$. Après un avancement ξ , la quantité de matière de $\text{Al}_{(s)}$ est $n = n_0 - 4\xi$. L'avancement maximal est la valeur de ξ telle que tout $\text{Al}_{(s)}$ est consommé, donc $\xi_{\text{max}} = n_0/4$.

$$\text{On calcule ensuite } n_0 = \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = 1.0 \text{ mol.}$$

$$\text{On a donc } \boxed{\xi_{\text{max}} = n_0/4 = 0.25 \text{ mol}}$$

c - (i) On a la relation $Q = I \times \Delta t$. La durée de fonctionnement est donc $\Delta t = \frac{Q}{I} = 3.3 \times 10^4 \text{ s}$.

(ii) On a écrit la réaction bilan en impliquant $3 \times 4 = 12$ électrons échangés. Soit ξ_f l'avancement final. On a donc échangé $12 \times \xi_f$ moles d'électrons. Or la charge d'une mole d'électrons est donnée par la constante de Faraday F . On a donc la relation $Q = 12\xi_f F$, soit $\xi_f = \frac{Q}{12F} = 0.16 \text{ mol}$.

(iii) La quantité de matière d'aluminium consommé est $n = 4\xi_f$ (faire un tableau d'avancement si besoin), donc $n = 0.66 \text{ mol}$.

L'aluminium dans les vaccins

4 - a - \star On utilise le fait que le n.o. de l'oxygène est -II, celui de H est +I, et la somme des n.o. des éléments de l'espèce chimique est égale à sa charge électrique totale. On trouve alors :

- $\text{Al}_{(s)}$: nombre d'oxydation nul.

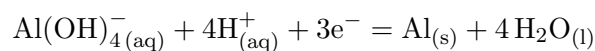
- $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$: nombre d'oxydation de +III.

\star On sait alors que $\text{Al}_{(s)}$ est en bas, et que les trois autres espèces chimiques sont en haut. Pour ces trois dernières, il faut déterminer leur position horizontale. On est en présence de couples acide/base : $\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ (on repère la base comme celle portant le plus de OH, ou dans le doute on peut écrire l'équation acide-base du couple sous la forme $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$, avec donc AH l'acide et A^- la base).

Les acides sont à bas pH, les bases à haut pH. On a donc, de gauche à droite : $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$.

b - Il s'agit d'une frontière redox pour le couple $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)}$.

On écrit la demi-équation correspondante :



On écrit la formule de Nernst (en oubliant les concentrations de référence c^0) :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-/\text{Al}}^0 + \frac{0.06}{3} \log ([\text{H}^+]^4 [\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-]) \\ &= E_{\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-/\text{Al}}^0 + \frac{4 \times 0.06}{3} \log [\text{H}^+] + \frac{0.06}{3} \log c_T \\ &= E_{\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-/\text{Al}}^0 - \frac{4 \times 0.06}{3} \text{pH} + \frac{0.06}{3} \log c_T. \end{aligned}$$

On a utilisé le fait que sur la frontière, $[\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-] = c_T$ concentration de tracé, et la définition $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

Or $4 \times 0.06/3 = 0.08$. La pente est donc de -0.08 V/u.pH.

5 - a - Les espèces $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ et $\text{HCO}_{3(aq)}^-$ sont des bases correspondant au dioxyde de carbone CO_2 . On peut donc imaginer qu'elles proviennent de la production de CO_2 par les muscles.

b - On utilise $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$: $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HCO}_{3(aq)}^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]} = 7.5$.

c - D'après le diagramme E-pH, la forme prédominante de l'aluminium III dans le vaccin (de pH voisin de 7.5) est $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

Titration d'une solution d'aluminium

Titration d'une solution d'acide chlorhydrique (titrage 1)



$$\text{À l'équilibre, } K^0 = Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{K_e} = 1.0 \times 10^{14}.$$

b - On utilise la méthode des tangentes parallèles. On trouve $V_e = 10.0 \text{ mL}$.

c - À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

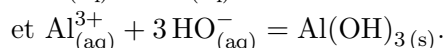
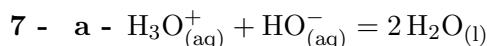
$$n_{\text{HO}^- \text{ versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}}, \text{ soit : } C V_e = C_1 V_0.$$

$$\text{On a donc } C_1 = \frac{C V_e}{V_0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}.$$

d - La zone de virage doit comprendre le pH à l'équivalence (qui est 7 ici). Donc le bleu de bromothymol convient.

Il passe de jaune (milieu acide au départ) à bleu (milieu basique après l'équivalence).

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



On relève $V_{e1} = 10 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 25 \text{ mL}$.

b - Le premier volume équivalent est le même que celui du titrage 1. Or on a introduit ici la même quantité d'acide chlorhydrique. Ce point correspond donc au titrage des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. Ce sont donc eux qui sont titrés en premier.

c - ★ Pour un volume versé entre 0 et V_{e1} , la soude (donc en fait les ions HO^-) réagit avec H_3O^+ .

Ensuite entre V_{e1} et V_{e2} , la soude réagit avec les ions aluminium.

Le volume de soude réagissant avec Al^{3+} est donc $V_{e2} - V_{e1} = 15 \text{ mL}$.

★ On en déduit que la quantité de matière de soude réagissant avec Al^{3+} est $C(V_{e2} - V_{e1})$. À la deuxième équivalence, tous les ions Al^{3+} ont réagi. On a donc proportions stœchiométriques entre Al^{3+} et HO^- :

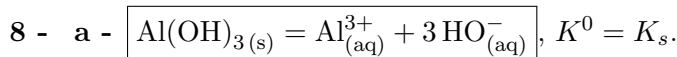
$$\frac{n_{\text{HO}^- \text{ ayant réagi avec Al}}}{3} = \frac{n_{\text{Al}^{3+} \text{ initial}}}{1}, \text{ soit } \frac{C(V_{e2} - V_{e1})}{3} = C_2 V_0.$$

$$\text{D'où } C_2 = \frac{C(V_{e2} - V_{e1})}{3 V_0} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}.$$

d - Quantité de matière d'ions Al^{3+} dans la fiole : $n = V_0 C_2$.

Ceci correspond à la même quantité de matière de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ initialement introduit.

La masse correspondante est donc $m = V_0 C_2 (M_{\text{Al}} + 3M_{\text{Cl}} + 12M_{\text{H}} + 6M_{\text{O}})$.



b - On lit le pH au point D : $\text{pH}_D = 3.9$.

$$\text{Or } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]} = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \text{pKe} + \log[\text{HO}^-].$$

$$\text{D'où } \log[\text{HO}^-] = \text{pH} - \text{pKe} = 4 - 14 = -10, \text{ d'où } [\text{HO}^-] = 10^{-10} \text{ mol/L}.$$

c - Entre le début du dosage et le point D, les ions Al^{3+} n'ont pas encore réagi. Ils ont simplement été dilués.

$$\text{On a donc } [\text{Al}^{3+}] = C_2 \times \frac{V_0}{V_0 + V_D} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}.$$

d - Au point D il y a présence du précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. La réaction de la question a est donc à l'équilibre, et on peut écrire $K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$.

On obtient ainsi $K_s = 1.7 \times 10^{-32}$. (attention toutefois, cette valeur n'est pas exacte à cause des approximations dans les valeurs numériques)

Partie II - Fabrication du silicium pur

D'après Centrale TSI physique 2 2015

9 - a - * D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_1^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2}$.

Sur les graphiques on voit que $\frac{d \ln K_1^0}{dT} > 0$. On a donc $\Delta_r H_1^0 > 0$. La réaction est endothermique.

* On intègre la relation de Van't Hoff : $\ln K_1^0(T) = -\frac{\Delta_r H_1^0}{RT} + \text{constante}$.

On utilise alors le graphique qui donne $y = \ln K_1^0$ en fonction de $x = 1/T$, puisqu'on vient de montrer qu'on doit avoir $y = ax + b$ avec $a = -\Delta_r H_1^0/R$.

Sur ce graphique il est indiqué que $a = -125042 \text{ mK}$, soit -125.043 K .

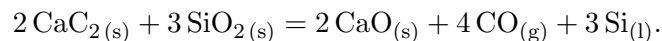
On a donc $\Delta_r H_1^0 = R \times 125.043 \text{ K} \simeq 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 125.043 \text{ K}$,

soit $\Delta_r H_1^0 = 1.3 \text{ kJ/mol}$.

b - Le principe de Le Châtelier indique que si la température augmente (à pression constante), alors l'équilibre est déplacé dans le sens endothermique. Ici le sens endothermique est le sens direct. L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct.

On en déduit que l'industriel a intérêt à travailler à haute température.

10 - a - On lit dans les données que seul Si change d'état à 1730 K pour devenir liquide. Donc on a l'équation (1') :



b - * À l'équilibre on a la relation $K_{1'}^0 = Q_r$.

On a ici $Q_r = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^4$.

On en déduit qu'à l'équilibre, $p_{\text{CO}} = p^0 (K_{1'}^0)^{1/4} = 1 \times 10^6 \text{ bar}$.

* Cherchons la quantité de matière n_{CO} à l'équilibre.

On utilise la loi des gaz parfaits : $n_{\text{CO}} = p_{\text{CO}} V / (RT)$. Attention à écrire la pression en pascal.

On trouve alors $n_{\text{CO}} = 6 \times 10^4 \text{ mol}$.

* Il faut ensuite faire un tableau d'avancement pour en déduire l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$:

	$2 \text{CaC}_{2(s)}$	$+ 3 \text{SiO}_{2(s)}$	$= 2 \text{CaO}_{(s)}$	$+ 4 \text{CO}_{(g)}$	$+ 3 \text{Si}_{(l)}$
E.I.	n_{10}	n_{20}	0	0	0
ξ	$n_{10} - 2\xi$	$n_{20} - 3\xi$	2ξ	4ξ	3ξ
E.F.	$n_{10} - 2\xi_f$	$n_{20} - 3\xi_f$	$2\xi_f$	$4\xi_f$	$3\xi_f$

On a supposé que l'état final est un état d'équilibre, donc $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

On a donc à l'équilibre $n_{\text{CO}} = 4\xi_{\text{éq}}$, soit $\xi_{\text{éq}} = n_{\text{CO}}/4 = 1.5 \times 10^4 \text{ mol}$.

★ Pour comparer avec la quantité de matière introduite pour les réactifs, il faut calculer celle-ci.

Concernant $\text{CaC}_2(\text{s})$, on a initialement $n_{10} = \frac{m_{\text{CaC}_2}}{M_{\text{CaC}_2}}$. On trouve $M_{\text{CaC}_2} = 52 \text{ g/mol}$. On a donc $n_{10} = 2 \text{ mol}$.

Concernant $\text{SiO}_2(\text{s})$, on a initialement $n_{20} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$. On trouve $M_{\text{SiO}_2} = 60 \text{ g/mol}$. On a donc $n_{20} = 1 \text{ mol}$.

★ Calculons la quantité de $\text{SiO}_2(\text{s})$ dans l'état final : $n_{2f} = n_{20} - 3\xi_{\text{éq}} = 1 \text{ mol} - 3 \times 1.5 \times 10^4 \text{ mol} < 0$.

Ceci signifie qu'il y a rupture d'équilibre : l'état final n'est pas un état d'équilibre, car un des réactifs solides est totalement consommé.

c - Il y a rupture d'équilibre. La réaction est donc totale, et $\xi_f = \xi_{\text{max}}$.

★ Il faut d'abord voir qui est le réactif limitant.

Si c'est $\text{CaC}_2(\text{s})$, alors on a $n_{10} - 2\xi_{\text{max}} = 0$, soit $\xi_{\text{max}} = n_{10}/2 = 1 \text{ mol}$.

Si c'est $\text{SiO}_2(\text{s})$, alors on a $n_{20} - 3\xi_{\text{max}} = 0$, soit $\xi_{\text{max}} = n_{20}/3 = 0.3 \text{ mol}$.

Le réactif limitant est donc $\text{SiO}_2(\text{s})$, et on a $\xi_{\text{max}} = 0.3 \text{ mol}$.

★ Le tableau d'avancement permet d'en déduire la composition dans l'état final :

$$n_{\text{SiO}_2} = 0,$$

$$n_{\text{CaC}_2} = n_{10} - 2\xi_{\text{max}} = 1.4 \text{ mol},$$

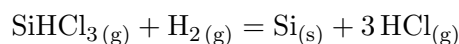
$$n_{\text{CO}} = 4\xi_{\text{max}} = 1.2 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Si}} = 3\xi_{\text{max}} = 1.0 \text{ mol},$$

$$n_{\text{CaO}} = 2\xi_{\text{max}} = 0.6 \text{ mol},$$

★ On calcule enfin la pression. Le monoxyde de carbone est le seul gaz présent. On a $p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}RT/V \simeq 20 \text{ bar}$.

11 - a -



b - Zéro et zéro, car ces composés physico-chimiques sont dans l'état standard de référence de l'élément correspondant.

c - On utilise la loi de Hess et le tableau de données :

$$\Delta_r H_2^0 = 3 \Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{Si}(\text{s})) - \Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{SiHCl}_3(\text{g})).$$

d - On utilise la loi de Le Châtelier pour la pression : une diminution de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de matière de gaz. Pour cette équation de réaction, il s'agit du sens direct.

L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct suite à une baisse de pression. C'est pourquoi la réaction est réalisée sous 0.1 bar plutôt que sous 1 bar.