Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2014, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : propriétés de l'atome d'aluminium
- Partie B : obtention de l'aluminium
- Partie C : l'aluminium dans l'industrie automobile
- Partie D : aluminium(III) dans un vaccin

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2014/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales :

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(\ell)}$.

Le sujet comporte 3 annexes sur le document-réponse recto-verso, à rendre avec la copie.

L'aluminium au quotidien

La croûte terrestre contient 7,5 % d'aluminium. C'est le métal le plus utilisé sur la planète après le fer. La production mondiale progresse chaque année, atteignant 100 tonnes par jour. Ce sujet a pour but d'illustrer quelques aspects de la chimie de ce métal familier. Les quatre parties sont indépendantes.

Données

Constantes :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Faraday : $F = 96\,500$ C.mol^{-1}

Masses molaires en g.mol^{-1} :

H : 1,0 O : 16,0 Al : 27,0 Cl : 35,5

En solution aqueuse, à 298 K :

Potentiels standard à pH = 0 : $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$: $E°_1 = -1{,}66$ V
$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$: $E°_2 = 1{,}23$ V
$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$: $E°_3 = 0{,}00$ V

Produit ionique de l'eau : $Ke = 10^{-14}$

Constante d'acidité : $H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-{}_{(aq)}$: $Ka = 10^{-6,2}$

Grandeurs thermodynamiques supposées indépendantes de la température :

	$Al_{(s)}$	**$O_{2(g)}$**	**$Al_2O_{3(s)}$**
$\Delta_fH°$ en kJ.mol^{-1}	0	0	- 1 674
$S_m°$ en J.K^{-1}.mol^{-1}	28,0	205,0	51,0

$\Delta_fH°$: enthalpie standard de formation $S_m°$: entropie molaire standard

Relation entre K et °C : $T(K) = \theta(°C) + 273$

Partie A. Propriétés de l'atome d'aluminium

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13.

A1. Que représente le numéro atomique d'un élément ?
A2. Donner la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental. Identifier les sous-couches de cœur et de valence.
A3. Donner, en justifiant, l'ion le plus probable pour l'élément aluminium.

Partie B. Obtention de l'aluminium

Le principal minerai de l'aluminium est la bauxite. L'aluminium y est présent sous forme oxydée : l'alumine Al_2O_3. La présence d'oxydes de fer donne à ce minerai une couleur rouge caractéristique. L'obtention d'aluminium métallique passe par un pré-traitement hydrométallurgique qui élimine les oxydes de fer. On procède ensuite à la réduction de l'alumine Al_2O_3 en aluminium métallique Al.

On se propose ici d'étudier une voie classique de réduction utilisée en sidérurgie : la réduction des oxydes métalliques par le carbone, dans des hauts fourneaux.

Le diagramme d'Ellingham du système $CO_{(g)}/C_{(s)}$ est tracé sur l'annexe 1 du document-réponse, à rendre avec la copie. Ce diagramme représente l'évolution en fonction de la température de $\Delta_rG°_1$ l'enthalpie libre standard de la réaction (1) d'obtention du monoxyde de carbone à partir de carbone et de dioxygène.

Réaction (1) :	$2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$
Enthalpie libre standard de réaction :	$\Delta_rG°_1\ (T) = -221 - 0{,}179.T$ en $kJ.mol^{-1}$
Domaine de température :	$T \in [250\ K, 2\ 300\ K]$

B4. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Quelle est la conséquence de cette approximation sur la représentation graphique de $\Delta_rG°(T)$?
B5. Sur l'annexe 1 du document-réponse, placer les domaines respectifs de $C_{(s)}$ et $CO_{(g)}$.
B6. Justifier qualitativement le signe de la pente de $\Delta_rG°_1(T)$.

L'aluminium est solide jusqu'à 933 K, température à laquelle il devient liquide. On note $\Delta_rG°_2\ (T)$ l'enthalpie libre standard de la réaction (2) d'obtention de l'alumine Al_2O_3 <u>à partir d'aluminium solide</u>.

Réaction (2) :	$\frac{4}{3}Al_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}Al_2O_{3(s)}$
Enthalpie libre standard de réaction :	$\Delta_rG°_2\ (T)$ en $kJ.mol^{-1}$
Domaine de température :	$T \in [250\ K, 933\ K]$

B7. a. Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°_2$ pour la réaction (2).
b. Déterminer la valeur numérique de l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°_2$ pour la réaction (2).
c. Donner l'expression de $\Delta_rG°_2\ (T)$ sur l'intervalle [250 K, 933 K] et tracer le graphe correspondant sur l'annexe 1 du document-réponse.

On note $\Delta_r G°_3$ (T) l'enthalpie libre standard de la réaction (3) d'obtention de l'alumine Al_2O_3 à partir d'aluminium liquide. Les tables donnent :

Réaction (3) : $\frac{4}{3} Al_{(\ell)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3} Al_2O_{3(s)}$

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G°_3 (T) = -1{,}13.10^3 + 0{,}224.T$ en $kJ.mol^{-1}$

Domaine de température : $T \in [933\ K, 2\ 300\ K]$

B8. a. Identifier la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_3$ pour la réaction (3).
b. A l'aide d'un cycle thermodynamique, déterminer $\Delta_{fus}H°(Al)$, l'enthalpie standard de fusion de l'aluminium à 933 K.

B9. Tracer $\Delta_r G°_3$ (T) sur le document-réponse (annexe 1) et placer les espèces : $Al_{(s)}$, $Al_{(\ell)}$ et $Al_2O_{3(s)}$.

B10. Montrer qu'à partir d'une certaine température notée T_i, la réduction de l'alumine par le carbone est thermodynamiquement favorisée.

B11. Ecrire l'équation de réaction de cette réduction.

B12. Calculer numériquement T_i. Commenter cette valeur.

En supposant la température T_i atteinte, la réduction de l'alumine par le carbone est optimisée par le choix des conditions de pression.

B13. A température et composition constantes, préciser s'il faut augmenter ou diminuer la pression afin de favoriser la réduction de l'alumine par le carbone. Justifier la réponse.

Partie C. Utilisation de l'aluminium métallique dans l'industrie automobile

L'aluminium comme matériau pour la conception de véhicule

L'aluminium est un métal malléable, léger et facile à usiner, ce qui justifie une utilisation répandue dans la construction automobile : carrosserie, jante, châssis, moteur … 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 pm où les atomes occupent chaque sommet et le centre de chaque face.

C14. Dessiner la maille conventionnelle de l'aluminium en précisant clairement la position des atomes.

C15. 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. Déterminer la masse volumique de l'aluminium et la comparer à celle de l'acier qui vaut 7 850 $kg.m^{-3}$. 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 des véhicules électriques. Cette technologie repose sur l'association en série de plusieurs dizaines de cellules. Chaque cellule peut être décrite de façon simplifiée :

- Le pôle – correspond à l'anode, en aluminium métallique $Al_{(s)}$
- Le pôle + correspond à la cathode où se produit la réduction du dioxygène $O_{2(g)}$

Un électrolyte basique assure la jonction entre les deux compartiments. La température de fonctionnement est de 60 °C. Les couples rédox sont les suivants :

- $Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}$: $Al(OH)_{3(s)} + 3e^- = Al_{(s)} + 3OH^-_{(aq)}$ $E°a = - 2,30$ V
- $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$: $O_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} + 4e^- = 4OH^-_{(aq)}$ $E°c = 0,39$ V

E°a et E°c sont les potentiels standard des couples mis en jeu dans les conditions de l'expérience.
L'équation de réaction modélisant la transformation chimique qui se produit lorsque la cellule débite est :

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)} = 4Al(OH)_{3(s)}$$

C16. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_rG°$ pour la réaction de fonctionnement de la cellule en fonction des potentiels standard des couples mis en jeu. Calculer numériquement cette grandeur.
C17. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre associée K°. Déterminer numériquement ln(K°) et conclure.
C18. Le compartiment anodique contient initialement 25 g d'aluminium : calculer l'avancement maximal de la réaction.
C19. En réalité, l'avancement maximal n'est pas atteint. En moyenne, une cellule délivre une quantité d'électricité $Q = 2,1.10^5$ C ainsi qu'une intensité de 6,5 A. En déduire :

- la durée de fonctionnement du dispositif
- le pourcentage d'aluminium non consommé.

Partie D. Présence d'aluminium (III) dans un vaccin

L'aluminium (III) est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins (tétanos, coqueluche, hépatite B …). Son rôle est d'activer la production d'anticorps. Cependant, une surdose de ce métal peut s'avérer nocive pour des personnes fragiles. Il est donc important de savoir sous quelle forme se trouve l'aluminium dans les vaccins afin de pouvoir le doser.

Diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium
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 : $Al_{(s)}$, $Al^{3+}_{(aq)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$. La concentration totale en aluminium dissous C_T est égale à $1,0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

D20. Déterminer les degrés d'oxydation de l'élément aluminium dans les espèces suivantes : $Al_{(s)}$, $Al^{3+}_{(aq)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$.
D21. Attribuer l'espèce chimique correspondant à chaque domaine du diagramme E-pH en utilisant l'annexe 2 du document réponse. Justifier la réponse.
D22. En exploitant le diagramme, retrouver la valeur numérique du potentiel standard $E°_1$ du couple $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$.

Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche du pH sanguin. Le sang est un mélange contenant notamment de l'acide carbonique $H_2CO_{3(aq)}$ et des ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-{}_{(aq)}$ en concentrations moyennes respectives 0,0014 mol.L^{-1} et 0,027 mol.L^{-1}.

D23. D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?
D24. En considérant le couple $H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-{}_{(aq)}$, donner une valeur du pH du sang.
D25. En déduire la forme prédominante de l'aluminium (III) dans le vaccin.

Titrage de l'aluminium (III)

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 l'aluminium (III) en ions $Al^{3+}_{(aq)}$. Puis, on titre cette solution acidifiée d'ions $Al^{3+}_{(aq)}$ par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de 298 K.

Titrage 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique $\{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\}$ - Protocole :

Un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique $\{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\}$ de concentration molaire C_1 est titré par une solution de soude $\{Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}\}$ de concentration $C = 1,0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par pHmétrie. La courbe est donnée sur le document-réponse (annexe 3), à rendre avec la copie.

D26. Ecrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.

D27. A l'aide d'une construction graphique, à faire apparaître sur l'annexe 3 du document réponse, déterminer le volume équivalent V_e.

D28. En déduire la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

D29. L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous, proposer, en justifiant, un indicateur coloré adapté à ce titrage et 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 2 : titrage d'une solution acidifiée d'ions $Al^{3+}_{(aq)}$ - Protocole :

Une masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté $AlCl_3,6H_2O$ solide, est placée dans une fiole jaugée de $V_0 = 20,0$ mL. On ajoute un peu de solution d'acide chlorhydrique $\{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\}$ 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.

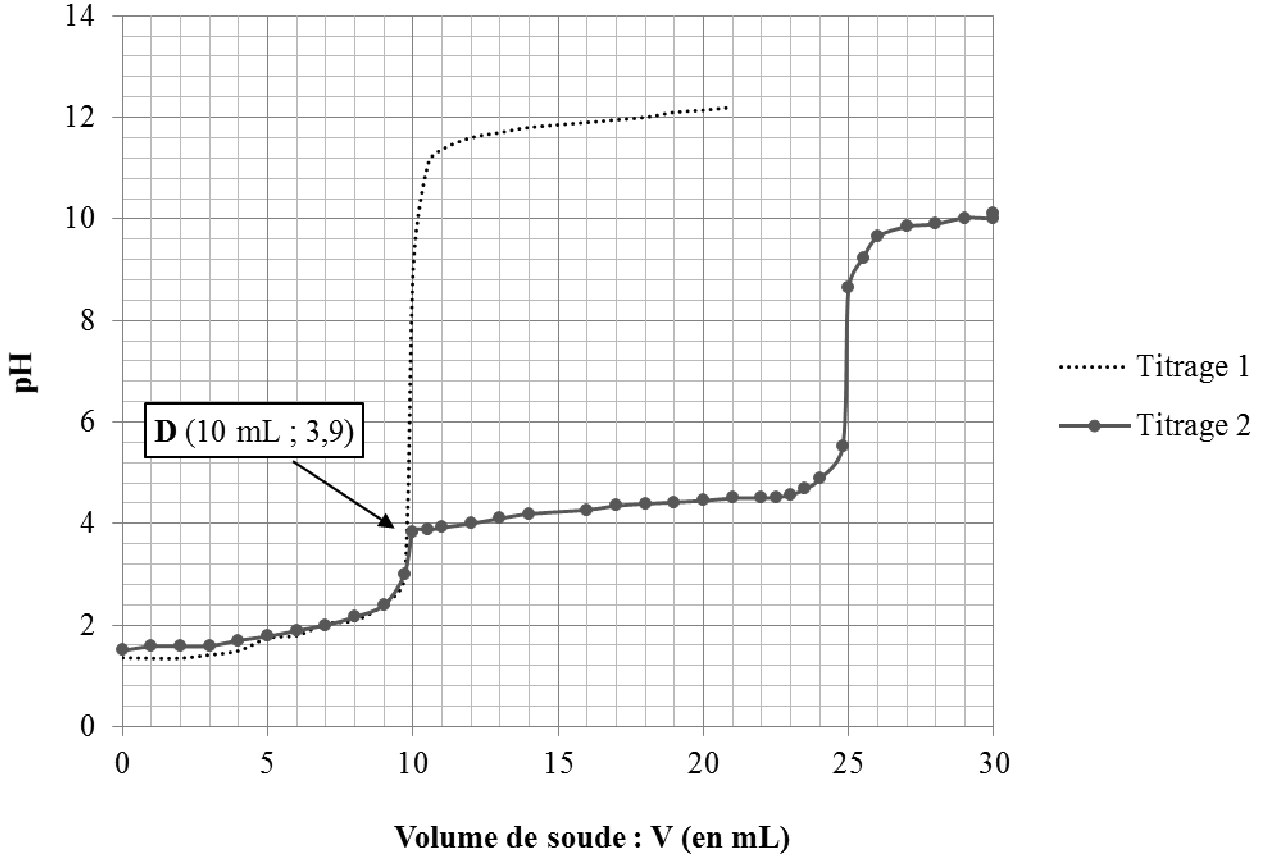
L'équation de réaction de dissolution du solide en milieu acide est la suivante :

$$AlCl_3,6H_2O_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)} + 6H_2O_{(\ell)}.$$

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

- C_1 la concentration molaire en ions $H_3O^+_{(aq)}$
- C_2 la concentration molaire en ions $Al^{3+}_{(aq)}$.

Le volume $V_0 = 20,0$ mL de solution (S) est titré par une solution de soude $\{Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}\}$ de concentration $C = 1,0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc.



Evolution du pH lors du titrage d'une solution composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (C_1) et d'ions $Al^{3+}_{(aq)}$ (C_2) par de la soude (C) (titrage 2).
La courbe du titrage 1 a été superposée.

D30. Ecrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce titrage et relever les deux valeurs de volumes équivalents V_{e1} et V_{e2}.
D31. Montrer que les ions $H_3O^+_{(aq)}$ sont dosés en premier.
D32. Donner, en mL, le volume de soude qui a réagi avec les cations $Al^{3+}_{(aq)}$. En déduire C_2 la concentration molaire en ions $Al^{3+}_{(aq)}$ dans la solution (S).
D33. Quelle masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution (S) ?

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

D34. Donner l'équation de réaction dont la constante thermodynamique est le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium Ks.
D35. Déterminer la concentration molaire en ions $OH^-_{(aq)}$ dans le bécher au point D.
D36. En tenant compte de la dilution, évaluer la concentration molaire en ions $Al^{3+}_{(aq)}$ dans le bécher au point D.
D37. En déduire une valeur à 298 K du produit de solubilité Ks de l'hydroxyde d'aluminium.

En réalité, les vaccins sont des solutions complexes et le dosage de l'aluminium (III) se fait par polarographie impulsionnelle.

Fin de l'énoncé

DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

Académie : Session :

Examen ou Concours : Série* :

Spécialité/option* : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option : FILIERE TSI

Repère de l'épreuve : CHIMIE

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Si votre composition comporte plusieurs feuilles, numérotez-les et placez les intercalaires dans le bon sens.

Note : /20

Appréciation du correcteur :*

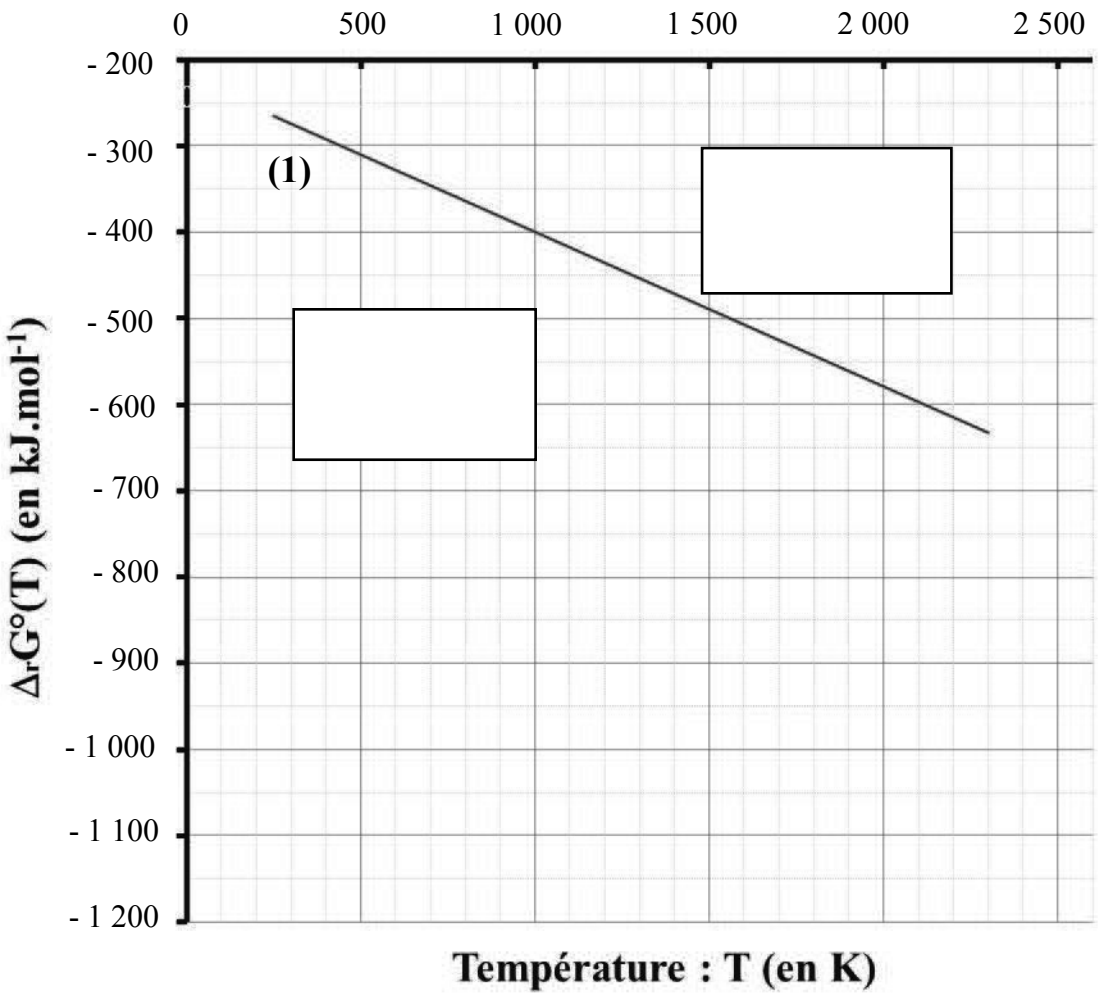
* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

DOCUMENT-REPONSE

A rendre avec la copie

Annexe 1 :

Evolution de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$ en fonction de la température T



Courbe (1) : $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$

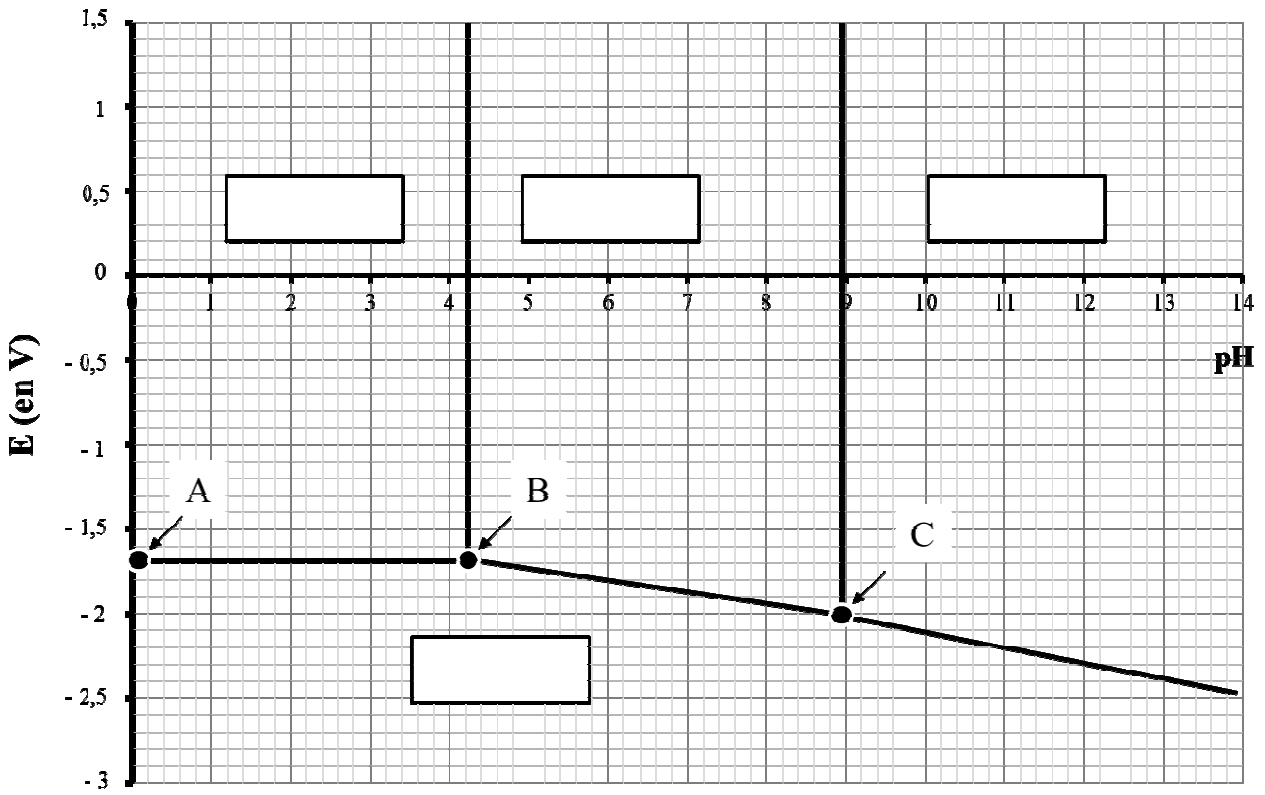
$\Delta_r G°_1$ (T) = – 221 – 0,179.T en kJ.mol^{-1} (T en K)

B

NE RIEN ÉCRIRE DANS LA PARTIE BARRÉE

Annexe 2 :

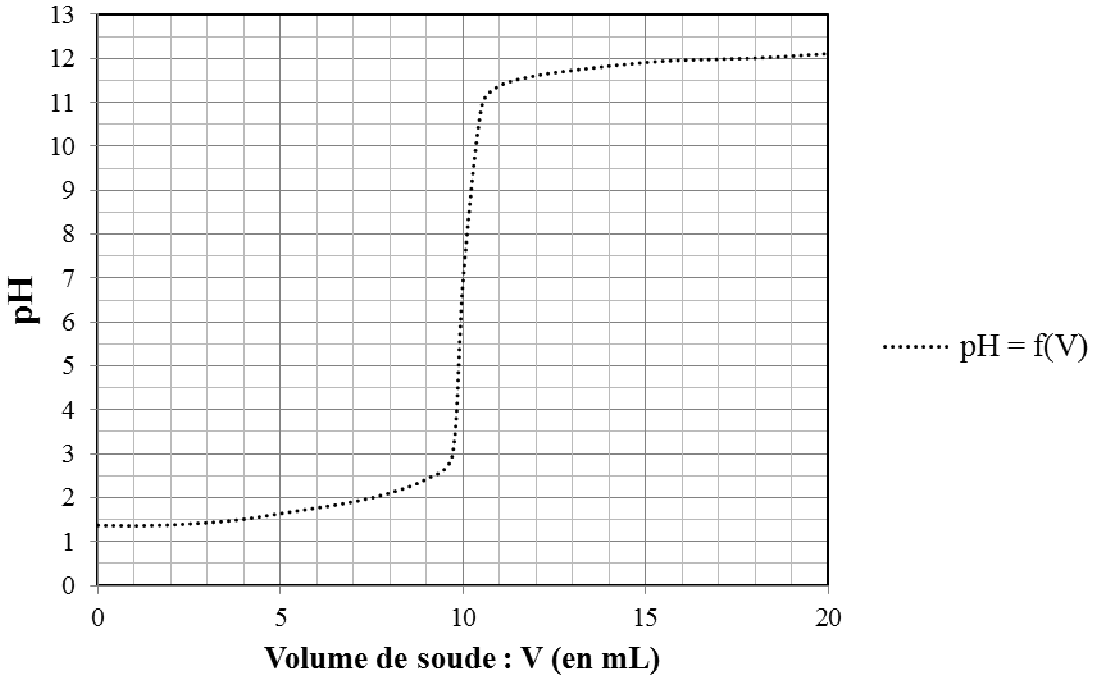
Diagramme E-pH de l'aluminium à 298 K
Concentration de tracé : $C_T = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}



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)



Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tsi