

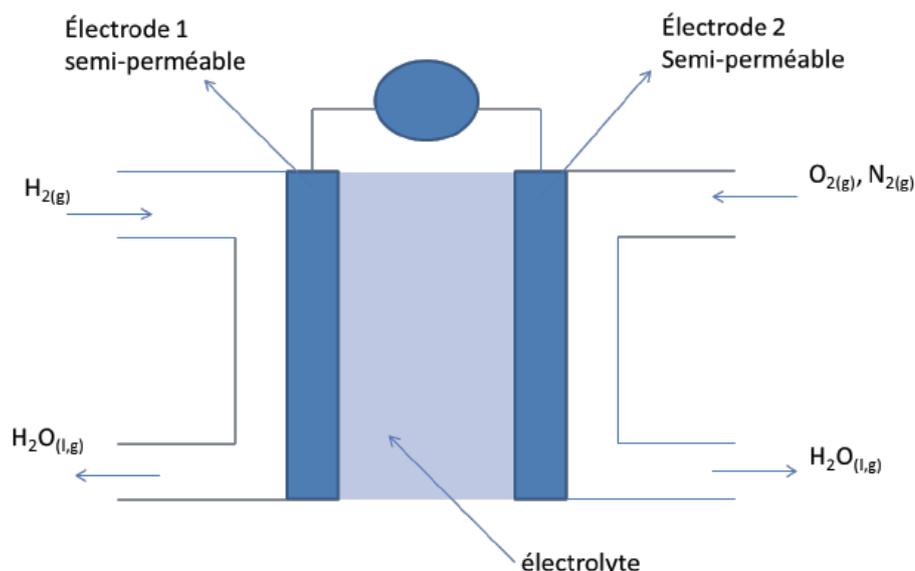
Oxydoréduction et mécanique

Extrait de l'entête des sujets de la banque PT :

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Problème 1 : Pile à combustible (extrait épreuve B, Banque PT)**Partie I- Les piles à combustibles à oxyde solide**

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma suivant :



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.

I.1-Généralités

I.1.1-Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.

I.1.2-A partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

I.1.3-Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

I.1.4-Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

I.1.5-En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

I.1.6-Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20°C sous pression atmosphérique.

I.1.7-Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Données utiles :

Le volume molaire d'un gaz parfait : 24 L·mol⁻¹ à 20 °C sous une atmosphère (1 atm = 1 013,25 hPa)

Les valeurs suivantes sont données à 298,5 K

Composé chimique	Al _(s)	Al(l)	Al ₂ O _{3(s)}	C _(s)	O _{2(g)}	CO _(g)	CO _{2(g)}
Δ _f H° (kJ·mol ⁻¹)	0	10,6	-1674	0	0	-110	-393

Température de fusion de l'aluminium (sous 1 bar) : 930 K

Enthalpie de fusion de l'aluminium à 930 K : Δ_{fusion}H° = 10,9 kJ·mol⁻¹

Constante de dissociation de l'eau : K_e = [H₃O⁺]×[OH] = 10⁻¹⁴

Nombre de Faraday : F ≈ 10⁵ C·mol⁻¹

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V.}$$

Problème 2 : Polarité d'une pile (extrait ENSIM, MP)

Polarité d'une pile

A $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 0$, à la température de 298 K et à la pression atmosphérique, les valeurs des potentiels de référence (potentiels standard) sont :

Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	Cr^{3+}/Cr
$E^\circ (\text{V})$	0,77	0,31	-0,71

On considère trois solutions aqueuses :

- une solution A contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} de concentrations égales et qui ont pour valeur $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution B contenant des ions Fe^{3+} de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Fe^{2+} de concentration inconnue x .
- une solution C acidifiée contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} de concentrations égales chacune à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le pH de cette solution étant égal à zéro.

On prendra: $\frac{RT}{F} \cdot \ln X = 0,06 \log X$; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

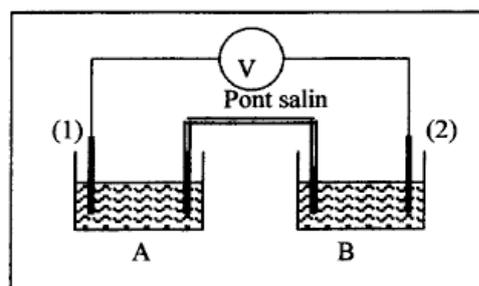
1/ On constitue à l'aide de la solution A et de la solution B la pile schématisée ci-dessous ; les électrodes sont en platine .On néglige toutes surtensions aux électrodes.

Initialement, lorsque la pile ne débite pas encore, la tension $|U_{12}|$ mesurée est égale à 18 mV.

Déterminer la valeur de x pour laquelle on peut avoir cette tension.

On précisera dans chaque cas :

- la polarité des électrodes ;
- la nature des réactions qui se produisent au niveau des électrodes ;
- l'équation de la demi-réaction.



2/ On remplace la solution B par la solution C et le voltmètre par une résistance R .

2.1 Quelle est la valeur de la tension $U_{12}=V_1 - V_2$ au bornes de la pile lorsque l'interrupteur K est ouvert ?

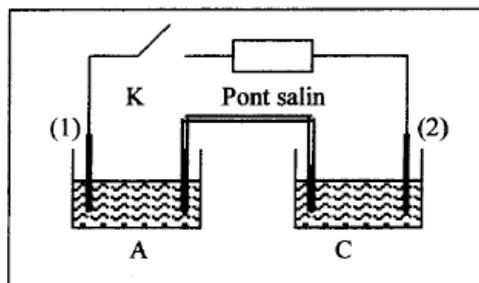
2.2 On ferme l'interrupteur K.

Ecrire les réactions d'oxydo-réduction qui se passent aux électrodes.

Donner l'équation-bilan des transformations chimiques.

2.3 Calculer la constante K° de cette réaction d'oxydo-réduction.

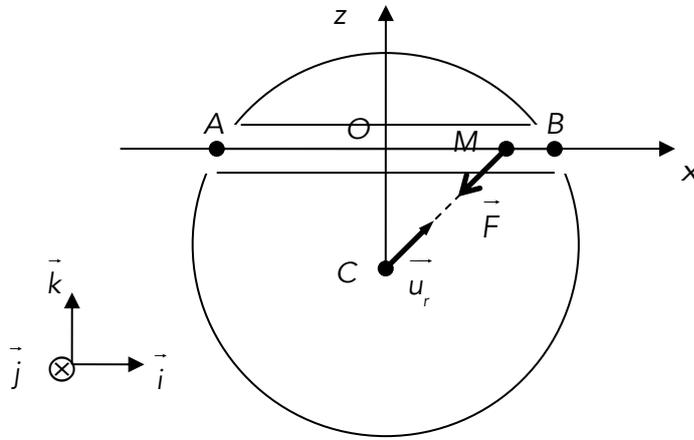
2.4 Déterminer la concentration des différentes espèces dans les solutions lorsque la pile est « usée ». On fera certaines hypothèses que l'on pourra préciser ; en particulier on néglige toutes surtensions aux électrodes.



Donnée supplémentaire : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

Problème 3 : Voyage au centre de la Terre

La terre est un astre supposé sphérique, de centre C et de rayon R . Le référentiel $\mathfrak{R}_g(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ lié à la terre est supposé galiléen (la rotation de la terre n'est pas prise en compte) et le champ de pesanteur, uniforme à la surface de la terre, est noté g . Pour relier deux villes A et B , un tunnel est foré au travers du globe terrestre. Un mobile assimilable à un point matériel M de masse m part sans vitesse initiale du point A et glisse dans le tunnel sans frottement, selon l'axe (Ox) pour rejoindre B . Sa position est repérée par l'abscisse (Ox) .



L'interaction gravitationnelle exercée par la terre sur M est $\vec{F} = -mg \frac{r}{R} \vec{u}_r$ avec $CM = r(t)$. La distance CO du milieu du tunnel au centre de la terre est notée d .

- 1) Donner l'expression de la composante de \vec{F} suivant (Ox) notée F_x . De même pour F_z .
- 2) Déterminer le travail de la force \vec{F} lorsque le mobile M se déplace d'un point de coordonnée x_i à un point de coordonnée x_f .
- 3) En déduire l'expression de l'énergie potentielle de gravitation E_p associée au point M en choisissant l'origine de cette énergie en O .
- 4) Déterminer l'énergie mécanique du mobile en fonction de m , g , R et d . En déduire la vitesse maximale v_{\max} du mobile.
- 5) Le point M possède-t-il une position d'équilibre stable ?
- 6) Déterminer la nature et l'équation horaire $x(t)$ du mouvement de M en utilisant une approche énergétique. Retrouver l'expression de v_{\max} .
- 7) Calculer numériquement le temps T nécessaire au mobile pour revenir en A .

Données: $R = 6400$ km et $g = 10$ m.s⁻².