

SESSION 2010

**AGREGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option : PHYSIQUE ET CHIMIE**

COMPOSITION AVEC EXERCICES D'APPLICATION

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Données numériques relatives à l'ensemble du sujet

Constantes physiques

Constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ Célérité de la lumière : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ Le faraday : $1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ Numéros atomiques et masses molaires (g.mol^{-1})

Élément	H	Li	B	C	O	Si	P	Mn	Co	Zn
Numéro atomique	1	3	5	6	8	14	15	25	27	30
Masse molaire	1,0	6,9	10,8	12,0	16,0	28,1	31,0	54,9	58,9	65,4

Données thermodynamiques à 298 K (supposées indépendantes de la température) : enthalpies de formation standard et entropies standard absolues

Composés	C (s)	CO (g)	CO ₂ (g)	CH ₄ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-	- 110	- 393	- 75	-	- 242	-
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	6	197	213	186	130	189	205

	H ₂ O (l)	CH ₃ OH (l)	ZnO (s)	Zn (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-286	-239	-348	-
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	70	127	44	42

Enthalpie standard de dissociation de liaison

Liaison	C-C	C-H	C=O	O=O	O-H
$D_d H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	345	415	804	497	463

Température d'ébullition ($P=P^\circ$) et enthalpie de vaporisation de quelques composés

Composés	eau	n-hexane	n-octane
T_e (°C)	100	69	125
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	44	29	35

Potentiel standard à pH = 0 et à 25 °C

Couple redox	Zn ²⁺ /Zn	Ag ⁺ /Ag
E° (V)	-0,76	0,80

On prendra : $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x)$, en V

Constante globale de formation du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ à 25 °C : $\beta = 1,0 \times 10^{15}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, à 25 °C : $K_s = 1,0 \times 10^{-17}$

Rayons ioniques (pm)

Ion	Li ⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	O ²⁻
Rayon ionique (pm)	60	74	63	140

Tournez la page S.V.P.

B

La production et la consommation d'énergie représentent un enjeu politique, économique et scientifique majeur pour le 21^{ème} siècle. Actuellement la consommation mondiale d'énergie est basée sur les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) pour environ 80 %, le nucléaire pour 7 % et les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolien, biomasse et géothermie) pour 13 %.

Le sujet aborde quelques aspects de la chimie en relation avec les problèmes liés à la production d'énergie. Il est constitué de trois parties indépendantes : la première concerne les énergies fossiles en particulier l'utilisation du charbon et la production de carburants, la seconde développe l'utilisation des piles électrochimiques et des piles à combustible pour la production de courant électrique et la troisième traite du développement de matériaux pour la conversion photovoltaïque.

Première partie : les énergies fossiles

Actuellement l'énorme demande énergétique au niveau mondial est principalement fournie par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel).

A. Réaction de combustion et transfert thermique

- A.1 Rappeler en une phrase le premier principe de la thermodynamique et exprimer la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie d'un système physico-chimique au repos en considérant seulement le travail des forces de pression.
- A.2 Définir l'enthalpie de réaction et indiquer comment évolue l'enthalpie d'un système fermé siège d'une réaction à température et pression constante en fonction de l'avancement de réaction.
- A.3 Indiquer à quoi correspond l'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique. Définir les réactions de formation en prenant comme exemple le méthane, l'eau et le méthanol.
- A.4 Le pouvoir énergétique (PE) d'un combustible exprimé en MJ.kg^{-1} correspond à la quantité d'énergie libérée lors de la combustion complète d'un kg du combustible. Calculer le PE pour le carbone, le méthane et le dihydrogène.
- A.5 Proposer une expérience simple, pouvant être effectuée au collège, montrant les produits obtenus lors de la combustion du carbone et du gaz de ville. Indiquer dans quelles conditions on peut obtenir du carbone solide lors de la combustion du méthane.
- A.6 Donner la composition et une méthode de préparation de l'eau de chaux. Écrire les différentes équations des réactions qui interviennent lorsque l'on fait barboter du dioxyde de carbone en continu dans de l'eau de chaux.
- A.7 Un élève observe que lorsque l'on fait barboter de l'air dans de l'eau de chaux, il ne se passe rien mais que si l'air est inspiré puis expiré à l'aide d'une paille dans de l'eau de chaux le test est positif. Proposer une explication à donner à cet élève en justifiant la présence de l'élément carbone.

B. Le charbon

Les réserves mondiales de charbon sont extrêmement importantes et constituent pour certains pays la première source d'énergie. Le charbon peut être utilisé directement comme combustible ou pour la production de dihydrogène (gaz de synthèse).

B.I Les oxydes de carbone

- B.I.1 Préciser le nombre d'oxydation maximal de l'élément carbone.
- B.I.2 Donner les schémas de Lewis du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.
- B.I.3 Le monoxyde de carbone est un composé toxique. Indiquer quel type de réaction intervient lors de l'empoisonnement avec du monoxyde de carbone. Que peuvent faire les pompiers pour essayer de sauver une personne subissant cet empoisonnement ?

B.II Stabilité thermique des oxydes de carbone

- B.II.1 Indiquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
- B.II.2 La figure 1 de l'annexe (page 18/21, à rendre avec la copie) représente le diagramme d'Ellingham pour C, CO et CO₂ relatif à une mole de dioxygène.
- B.II.2.a Compléter ce diagramme en précisant les espèces qui prédominent dans les différents domaines.
- B.II.2.b Donner l'équation des droites du diagramme, en reprenant la numérotation indiquée dans la figure 1 (annexe page 18/21).
- B.II.3 Écrire l'équation de l'équilibre de Boudouard entre le carbone et ses deux oxydes et calculer la variance de cet équilibre.

B.III Transformation du charbon en gaz de synthèse

Le charbon peut être utilisé pour la production de dihydrogène par réduction de la vapeur d'eau.

- B.III.1 Tracer sur le diagramme précédent la droite correspondant au couple H₂O(g) / H₂(g).
- B.III.2 Déterminer les équilibres à considérer lorsque de la vapeur d'eau est projetée sur du carbone en excès à T = 800 K et T = 1300 K.
- B.III.3 Calculer les constantes d'équilibre K₁^o et K₂^o correspondant aux équilibres précédents respectivement aux températures de 800 K et 1300 K.
- B.III.4 On veut favoriser la formation de dihydrogène : indiquer s'il vaut mieux travailler à haute ou basse température.

C. Les carburants

Les carburants constituent environ 80 % des produits issus du traitement du pétrole. Les essences et le gazole peuvent être considérés comme un mélange d'alcanes non cycliques.

C.I Combustion des carburants.

La combustion des carburants constitue la principale source énergétique utilisée pour le transport. En plus de la diminution importante des réserves fossiles, leur utilisation massive crée des problèmes environnementaux. En classe de 1^{ère} S, la partie du programme de chimie intitulée « l'énergie au quotidien » aborde ces questions (voir annexe p 19/21).

Tournez la page S.V.P.

- C.I.1 L'émission de dioxyde de carbone par un véhicule est actuellement une donnée importante qui est mise en avant pour l'achat d'un véhicule.
- C.I.1.a Indiquer l'impact sur l'environnement d'une émission importante de dioxyde de carbone.
- C.I.1.b Donner la formule d'une autre espèce chimique courante qui pose le même problème.

La consommation d'un véhicule et l'émission de CO₂ doivent obligatoirement apparaître dans la fiche technique ou sur tout affichage publicitaire. Pour une voiture à essence de 120 ch les données suivantes sont indiquées :

Consommations :	Cycle urbain	11,2 L / 100 km
	Cycle extra-urbain	6,4 L / 100 km
	Cycle mixte	8,2 L / 100 km
Emission de CO ₂ :	194 g / km	

- C.I.2 Au niveau d'une classe de 1^{ère} S, on veut, lors d'un exercice de contrôle, mettre en évidence la relation entre la consommation du véhicule et l'émission de CO₂ qui est indiquée. L'essence sera considérée comme un mélange d'isomères de l'octane avec une densité de 0,76.
- C.I.2.a Rédiger l'énoncé de l'exercice tel qu'il pourrait être posé à un contrôle en classe de 1^{ère} S (les données numériques nécessaires à la résolution de l'exercice apparaîtront dans l'énoncé).
- C.I.2.b Justifier les étapes du questionnement retenu.
- C.I.2.c Donner la résolution complète de l'exercice, telle qu'elle serait donnée à des élèves.
- C.I.3 Toujours en classe de 1^{ère} S, on cherche à calculer l'énergie totale (en joule) dépensée par le véhicule précédent lorsqu'il parcourt 100 km à 90 km / h. Indiquer les étapes du raisonnement qui doit être mis en place avec les élèves pour donner des éléments de réponse à cette question. Pour calculer la chaleur de réaction de combustion de l'octane ; on considérera que l'octane est en phase gazeuse,.

C.II Les agrocarburants

L'utilisation de biocarburants ou agrocarburants, tels que l'éthanol issue de la biomasse (bioéthanol) et les esters méthyliques d'huiles végétales (diester[®]), est proposée pour diminuer l'impact de l'émission de dioxyde de carbone par les moteurs thermiques.

- C.II.1 Expliquer pourquoi l'utilisation de ces agrocarburants contribue à diminuer l'émission de dioxyde de carbone.
- C.II.2 Donner la formule générale des triglycérides d'une huile végétale.
- C.II.3 Un diester est obtenu par traitement de l'huile végétale par un excès de méthanol soit en présence d'un catalyseur acide comme l'acide sulfurique, soit par catalyse basique avec du méthanolate de sodium.
- C.II.3.a Indiquer la formule du produit obtenu en plus du diester et donner le nom de la réaction effectuée.
- C.II.3.b Proposer un mécanisme pour la réaction, sous catalyse acide.

C.II.4 Dosage du diester dans un gazole

Le diester peut être mélangé avec le gazole avec des teneurs allant jusqu'à 5 % en masse. Afin de déterminer la teneur en diester dans un gazole, on effectue le dosage décrit ci-dessous.

On introduit dans un ballon 5,0 mL de gazole, 15 mL d'éthanol puis exactement 2,5 mL de soude à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h. Après refroidissement, la solution est dosée par de l'acide chlorhydrique à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphthaléine.

- C.II.4.a Écrire l'équation de la réaction d'un ester avec la soude.
- C.II.4.b Préciser le rôle de l'éthanol.
- C.II.4.c Indiquer la nature de la verrerie à utiliser pour prélever le gazole, l'éthanol et la soude.
- C.II.4.d Quelles consignes doit-on donner au personnel de laboratoire pour la préparation de la solution de soude à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$?
- C.II.4.e Sachant qu'il faut verser 17,7 mL d'acide chlorhydrique pour atteindre l'équivalence, calculer la quantité de diester contenue dans les 5 mL de gazole.
- C.II.4.f La densité d du gazole est égale à 0,84 et la formule brute du diester est $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Calculer le pourcentage massique de diester dans le gazole.

C.III Qualité d'une essence

Pour une essence, l'indice d'octane rend compte de la capacité d'un carburant à être comprimé sans exploser spontanément. Le tableau 1, page 20/21, donne l'indice d'octane RON pour différents composés (pour un moteur à bas régime).

- C.III.1 Rappeler comment est défini l'indice d'octane d'une essence. Dessiner la formule topologique des deux composés de référence.
- C.III.2 Indiquer comment va évoluer l'indice d'octane d'une essence en fonction de :
 - la longueur de la chaîne carbonée d'un alcane linéaire ;
 - la ramification des chaînes carbonées ;
 - la présence de noyau(x) aromatique(s).
- C.III.3 L'éthyltertiobutyléther (ETBE) ajouté à l'essence est synthétisé par réaction de l'éthanol avec le 2-méthylpropène en présence d'acide comme catalyseur. Écrire l'équation de la réaction et proposer un mécanisme réactionnel.

C.IV Fabrication d'une essence

On se propose de revoir de façon simplifiée les différentes étapes pour obtenir une essence.

C.IV.1 Distillation fractionnée du pétrole

On cherche à modéliser la distillation fractionnée à partir d'un système binaire simple hexane-octane.

- C.IV.1.a Expliquer pourquoi on peut considérer que le mélange liquide de ces deux alcanes est un mélange idéal, après avoir défini ce terme.
- C.IV.1.b Pour chaque constituant, à l'équilibre pour une température T , la composition en fraction molaire de la phase vapeur est donnée par y_i et celle de la phase liquide est donnée par x_i . Si $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, les coordonnées des courbes d'ébullition et de rosée sont, pour l'hexane, $x_h = 0,28$ et $y_h = 0,64$. Donner l'allure du diagramme binaire liquide – vapeur isobare ($P = P^\circ$) pour le mélange hexane – octane en prenant comme abscisse la fraction molaire en hexane.
- C.IV.1.c On considère un mélange de 100 g d'hexane et 95 g d'octane. Ce mélange est vaporisé entièrement à la température de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ puis refroidi progressivement jusqu'à

une température de 100 °C. Calculer la masse de liquide obtenue et donner sa composition en masse en octane et hexane.

- C.IV.1.d Expliquer en cinq lignes au plus le principe de la distillation fractionnée (un schéma simplifié annoté est demandé)
- C.IV.2 La figure 2 donnée en annexe (page 21/21) représente un schéma général du raffinage d'une essence.
- C.IV.2.a Indiquer le rôle du craquage catalytique et du reformage pour la fabrication des essences.
- C.IV.2.b Expliquer pourquoi, lors de l'obtention des fuels, ces traitements ne sont pas effectués. Indiquer la signification du terme «hydrodésulfuration »
- C.IV.3 Reformage

Le reformage catalytique est effectué vers 500 °C en présence de catalyseur (platine – rhénium) et permet en particulier des réactions de déshydrocyclisation (1), d'aromatisation (2) ou d'isomérisation (3). Pour modéliser les réactions de reformage, on considère ces réactions à partir de l'hexane pour lesquelles on donne les enthalpies libres standards de réaction et les enthalpies standards de réaction, toutes les espèces étant à l'état gazeux.

L'enthalpie standard de réaction est considérée comme indépendante de la température.

- (1) Déshydrocyclisation $n\text{-C}_6\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$ $\Delta_r G_1^\circ = 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_1^\circ = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (2) Aromatisation $n\text{-C}_6\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_6 + 4 \text{ H}_2$ $\Delta_r G_2^\circ = 85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_2^\circ = 210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (3) Isomérisation $n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 2\text{-méthylpentane}$ $\Delta_r G_3^\circ = 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_3^\circ = -4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Indiquer quelle réaction sera favorisée à 500 °C et en conclure, en s'appuyant sur ce modèle et sur les données du tableau 1, page 20/21, pourquoi le reformage permet d'augmenter l'indice d'octane d'une essence.

Deuxième partie : piles et accumulateurs

D Piles électrochimiques

D.I Pile Zinc – Argent

On considère une pile électrochimique construite avec les couples Zn^{2+}/Zn et Ag^+/Ag .

- D.I.1 Décrire deux expériences simples mettant en évidence la différence entre réaction chimique et réaction électrochimique.
- D.I.2 Présenter en cinq lignes au plus le principe de fonctionnement d'une pile Zinc – Argent dans le cadre d'une classe de terminale scientifique, en s'appuyant sur un schéma.

D.II Diagramme potentiel – pH du zinc

La figure 3 représente le diagramme potentiel – pH simplifié du zinc qui a été tracé en considérant une concentration en espèce dissoute $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- D.II.1.a Retrouver les coordonnées des points A et B et donner l'équation de la droite reliant ces deux points.
- D.II.2.b Indiquer les conclusions à tirer de ce diagramme sur la stabilité thermodynamique du zinc métallique en solution acide ($\text{pH} < 2$) et en solution très basique ($\text{pH} > 14$).

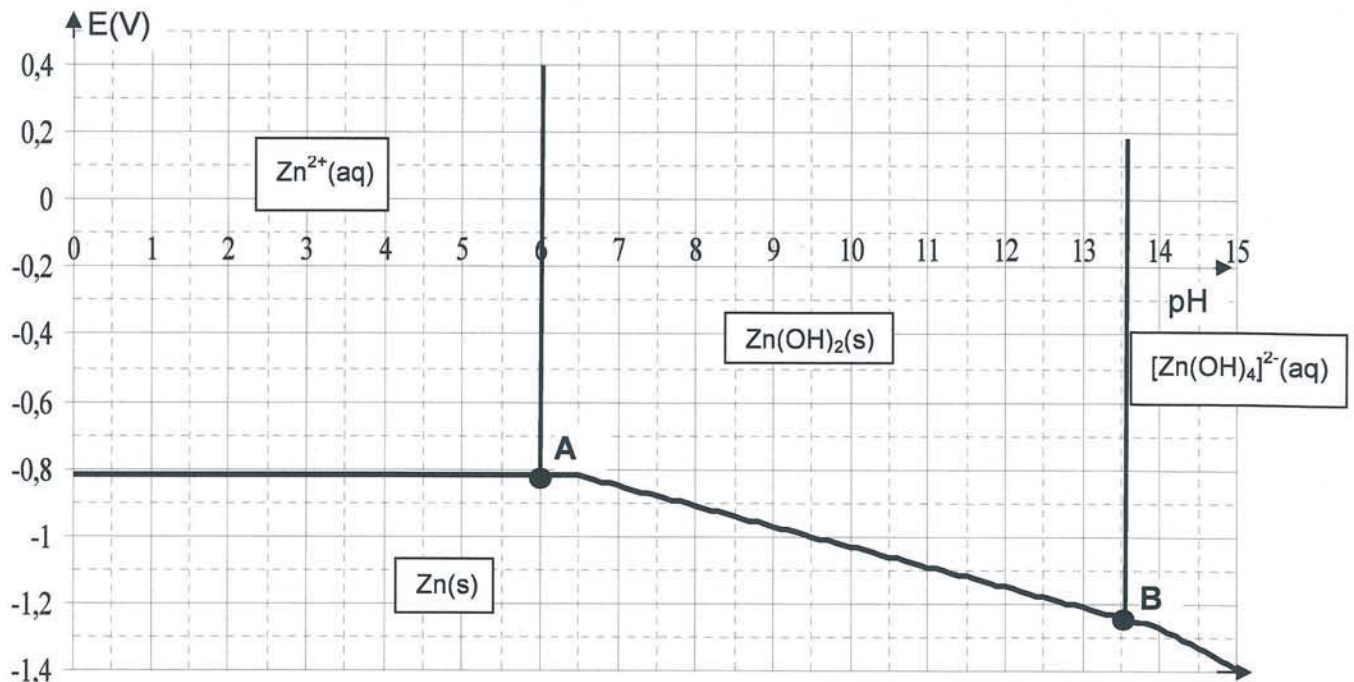


Figure 3 : Diagramme potentiel – pH du zinc

D.III Piles commerciales à base de zinc

D.III.1 Pile saline et pile alcaline

On considère les deux piles décrites dans le tableau ci dessous.

		Pile saline	Pile alcaline
Anode	Réducteur	Récipient de zinc	Poudre de zinc
	Collecteur		Tige métallique
Cathode	Oxydant	Dioxyde de manganèse MnO_2 + poudre de carbone	Dioxyde de manganèse MnO_2 + poudre de carbone
	Collecteur	Graphite	Récipient en acier
Électrolyte		Chlorures d'ammonium et de zinc gélifiés	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium

D.III.1.a Expliquer pourquoi, dans ces deux piles, le dioxyde de manganèse est mélangé à du carbone.

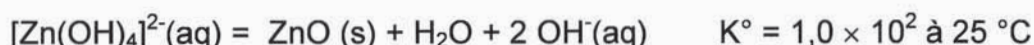
Tournez la page S.V.P.

- D.III.1.b Écrire, pour chaque pile, l'équation de la réaction de fonctionnement lorsque celle-ci débite ; on considèrera que, pour les deux piles, MnO_2 est réduit en $\text{MnO}(\text{OH})$.
- D.III.1.c Préciser les deux avantages de la pile alcaline par rapport à la pile saline.
- D.III.1.d On considère une pile alcaline constituée avec 6,0 g de zinc en poudre et 8,0 g de dioxyde de manganèse ; la masse des autres constituants (électrolyte, boîtier, carbone etc.) est de 18 g. La force électromotrice de la pile est $e = 1,5 \text{ V}$. Calculer l'énergie massique maximale (en W.h.kg^{-1}) de cette pile.

D.III.2 Pile Zinc – Air

La pile Zinc – Air est une pile bon marché très utilisée, en particulier pour les prothèses auditives. Elle possède une énergie massique importante qui dépend directement de la quantité de métal introduit. L'électrolyte est une solution gélifiée de potasse (KOH). La réaction globale correspond à l'oxydation du zinc en oxyde de zinc.

- D.III.2.a Calculer la force électromotrice théorique e° de cette pile à 25°C .
- D.III.2.b En fait, l'oxydation du zinc à l'électrode conduit à des ions $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Il y a ensuite une précipitation lente d'oxyde de zinc selon la réaction d'équation :



Calculer, à $\text{pH} = 14$, la concentration en ions $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ à la saturation à 25°C en supposant que les coefficients d'activité valent 1 pour les espèces dissoutes.

- D.III.2.c La tension de fonctionnement de la pile dépend fortement de la nature de l'électrode à dioxygène. Cette dernière est en général constituée de fibre de carbone poreux et d'un catalyseur. Expliquer, à l'aide de courbes intensité-potentiel, comment le catalyseur permet d'augmenter la tension de fonctionnement de la pile.
- D.III.2.d Un fabricant propose une pile Zinc – Air avec une tension moyenne de fonctionnement U égale à $1,3 \text{ V}$ pour laquelle la masse de zinc utile représente 60 % de la masse de la pile. Calculer en W.h.kg^{-1} l'énergie massique de cette pile. Comparer avec le calcul de la question D.III.1.d.

E. Pile à combustible

Une pile à combustible permet de convertir directement une énergie chimique en énergie électrique pour une réaction de combustion. Le tableau ci-dessous présente quelques exemples de piles à combustible qui sont déjà commercialisées ou à l'état de prototype.

Type de pile	Électrolyte	Combustible	Température	Rendement
AFC Alkaline Fuel Cell	OH^-	H_2	$60 - 80^\circ\text{C}$	$55 - 60\%$
PEMFC Polymère Exchange Membrane Fuel Cell	H^+	H_2	$60 - 100^\circ\text{C}$	$40 - 45\%$
PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	H^+	H_2	$180 - 220^\circ\text{C}$	$40 - 45\%$
MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	CO_3^{2-}	H_2, CO	$680 - 700^\circ\text{C}$	$50 - 65\%$
SOFc Solid Oxyd Fuel Cell	O^{2-}	H_2	$700 - 1000^\circ\text{C}$	$50 - 65\%$
DMFC Direct Methanol Fuel Cell	H^+	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$60 - 70^\circ\text{C}$	$40 - 45\%$

E.I Rendement théorique d'une pile

E.I.1 Le rendement d'une pile est donné par le rapport entre l'énergie électrique récupérée sur la variation d'enthalpie de la transformation : $r = -We/\Delta H$. Le rendement maximal accessible est calculé en considérant un fonctionnement réversible avec une tension correspondant à la force électromotrice théorique e° .

E.I.1.a Justifier la présence du terme ΔH au dénominateur.

E.I.1.b À pression et température constantes, montrer le lien entre la variation d'enthalpie libre du système et We .

E.I.1.c En déduire qu'on peut écrire que le rendement maximal peut s'écrire $r = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$ avec

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ respectivement l'enthalpie et l'entropie standard des réactions de combustion.

E.I.2.a Évaluer les rendements théoriques pour les piles PEMFC et DMFC à la température de 60 °C.

E.I.2.b Comparer aux données du tableau et commenter.

E.II Les membranes des piles PEMFC

La pile PEMFC fonctionne avec une membrane à polymère échangeuse d'ions oxonium. Des copolymères à blocs ont été développés telles que le Nafion® (schéma A) ou des structures basées sur des noyaux aromatiques (schéma B). Les polymères présentent une structure globale correspondant à une chaîne polymérique primaire sur laquelle sont greffés des bras porteurs des fonctions acides (schéma C représenté sous sa forme anionique).

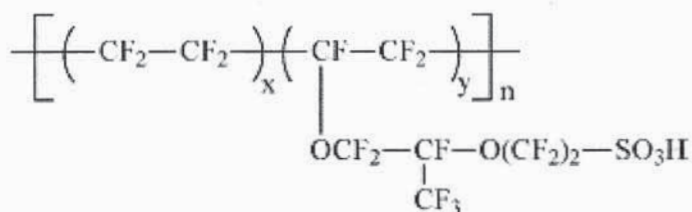


Schéma A (Nafion®)

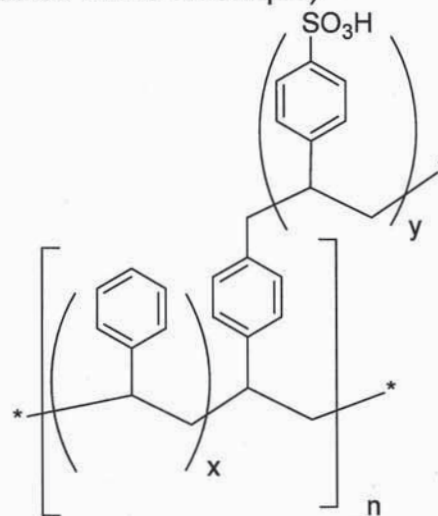


Schéma B

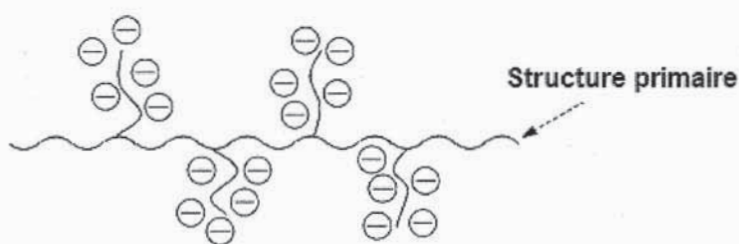


Schéma C

E.II.1 Représenter la pile en indiquant les équations des réactions aux électrodes ; indiquer quelles doivent être les propriétés de la membrane séparant les deux électrodes.

E.II.2 Indiquer pour chacune des structures A et B, la formule du monomère permettant d'accéder à la structure de base de la chaîne polymérique primaire.

E.II.3 On considère la synthèse du copolymère de structure B. Les matières premières pour obtenir ce polymère sont le styrène (ou vinylbenzène), l'acide 4-vinylbenzènesulfonique et le 1,4-divinylbenzène (DVB). La polymérisation se fait suivant un processus radicalaire en utilisant du peroxydisulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) comme initiateur.

E.II.3.a En prenant comme monomère le styrène, rappeler le mécanisme simplifié généralement admis pour une polymérisation radicalaire.

E.II.3.b Expliquer pourquoi cette polymérisation ne correspond pas à un mécanisme de polymérisation dite vivante.

E.II.4 Polymérisation radicalaire vivante.

L'obtention de la structure recherchée pour le polymère n'est possible que si la polymérisation est parfaitement contrôlée. Pour cela, une polymérisation radicalaire vivante peut être obtenue par addition dans le milieu de radicaux nitroxy ; ceux-ci ont la particularité de terminer réversiblement la croissance des centres actifs radicalaires P' en formant une alcoxyamine appelée espèce dormante (schéma D ci-dessous). En augmentant la température, l'espèce dormante peut régénérer le radical P' qui en présence de monomère M conduit à l'augmentation de la chaîne polymérique.

Le radical nitroxy le plus utilisé est le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy).

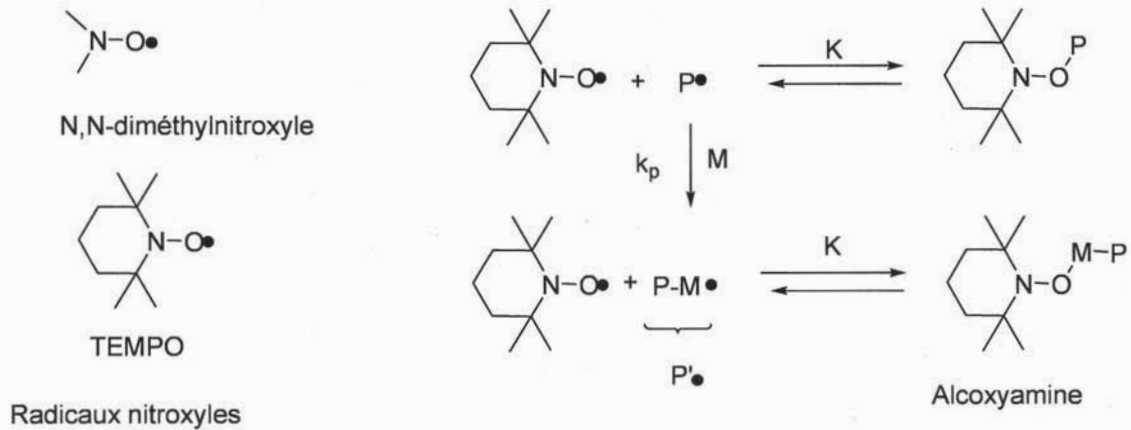


Schéma D : structure des radicaux nitroxy et principe de la polymérisation radicalaire vivante

E.II.4.a En prenant l'exemple du radical nitroxy le plus simple (N,N-diméthylnitroxy), montrer à l'aide de schémas de Lewis que ce radical est stabilisé par délocalisation.

E.II.4.b Indiquer en le justifiant si la dissociation de la fonction alcoxyamine en deux radicaux est favorisée à basse ou à haute température.