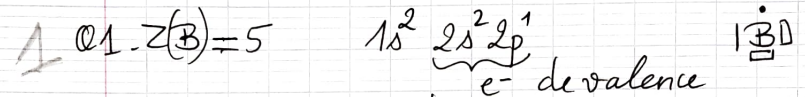


Corrigé du DS 8

Le jeudi 21 mars 2024
durée 1h30***
Chimie et énergie (Mines MP 2022)

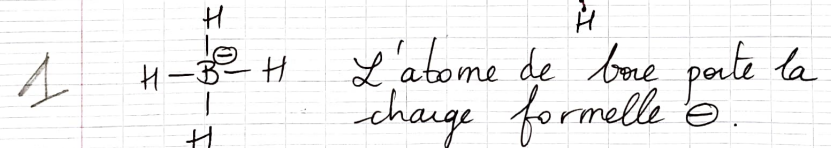
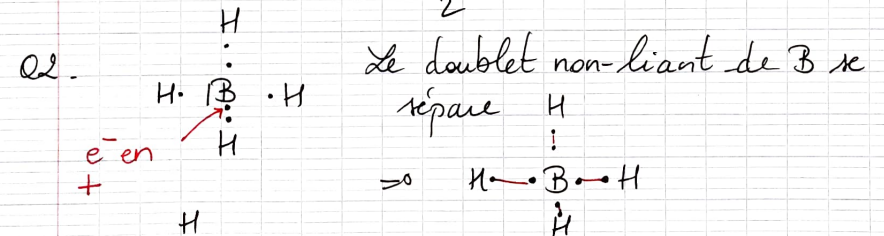
①

Chimie et énergie
Mines MP 2022Partie 1. La filière hydrogène

$$1 \begin{cases} n=2 : \text{nb quantique principal} \\ l=0 \text{ pour une orbital } s \\ m_l=0 \end{cases}$$

↳ pour les e^- $2s$. Le seul nombre quantique qui les distingue est le nb quantique de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$

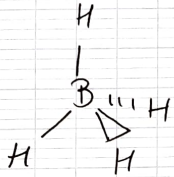
$$1 \text{ L}'e^- \quad 2p^1, \quad n=2 \\ l=1 \\ m_l = -1; 0 \text{ ou } +1 \\ m_s = \pm \frac{1}{2}$$



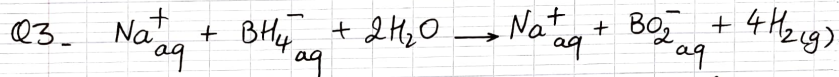
1 Selon la méthode VSEPR, les 4 liaisons B-H, identiques, se placent le + loin possible les unes des autres \rightarrow

2

1 L'ion BH_4^- a la forme d'un tétraèdre régulier (comme CH_4)



structure de type AX_4



1 Pour 1 mole de $(\text{BH}_4^-, \text{Na}^+)$, on peut former 4 moles de $\text{H}_2(\text{g})$.
 → Pour 1L de solution aqueuse de concentration $C = 1,0 \text{ mol/L}$ en ions Na^+ et BH_4^- on forme $n_{\text{H}_2} = 4 \text{ mol}$.

Dans les conditions standard de température et de pression, $\text{H}_2(\text{g})$ peut être considéré comme un gaz parfait.

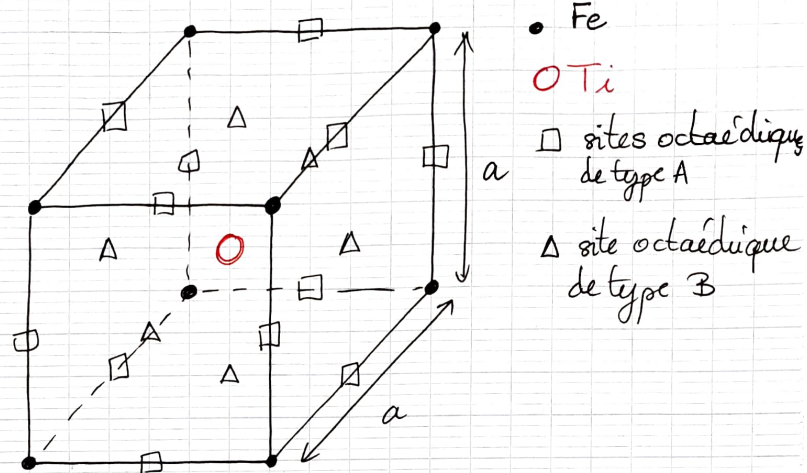
1 $V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} V_m = 4 \times 24 = \underline{96 \text{ L}}$

Q4. La catalyse accélère la cinétique mais ne change pas l'état d'équilibre. Le volume de $\text{H}_2(\text{g})$ produit ne change pas en présence de platine, il est juste obtenu plus rapidement.

3

Q5.

1



- Fe
- Ti
- sites octaédriques de type A
- △ site octaédrique de type B

Q6. $R(\text{Fe}) = 125 \text{ pm}$
 $R(\text{Ti}) = 145 \text{ pm} > R(\text{Fe})$

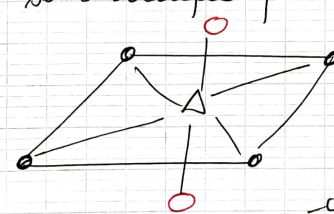
Contact selon la grande diagonale:
 $2R(\text{Ti}) + 2R(\text{Fe}) = a\sqrt{3}$

1 $a = \frac{2(R(\text{Ti}) + R(\text{Fe}))}{\sqrt{3}} = \frac{2 \times (125 + 145)}{1,8}$

1 $a = \underline{312 \text{ pm}}$

Q7. Les octaédriques de type B sont irréguliers car 2 sommets sont occupés par Ti et 4 sont occupés par Fe.

1



* La distance du centre du site au centre du Ti est $\frac{a}{2}$
 * La distance du centre du site à un Fe est $\frac{a\sqrt{2}}{2} > \frac{a}{2}$

• $\Delta = \frac{a}{2} = 156 \text{ pm}$

○ $\Delta = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 220 \text{ pm}$

4

$R(H) + R(Ti) = 35 + 145 = 180 \text{ pm} > \frac{a}{2}$
 → La structure est déformée par l'insertion d'un atome H dans un site octaédrique de type B.

Q8. Dans une maille telle que représentée il y a :

• $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de fer Fe

1 atome de titane Ti

Δ $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites octaédriques 3H de type B

→ L'alliage hydrogéné est de formule brute FeTiH_3

Q9. $V'_m =$ volume de l'alliage hydrogéné contenant 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ ie 2 moles de H

nb d'atome d'hydrogène

$N = 2 \times N_A$

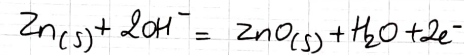
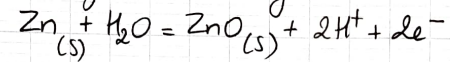
→ $V'_m = 2 N_A \times \frac{a^3}{3} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol} \ll 24 \text{ L}$

Ce volume est beaucoup plus petit que le volume qu'occupe le gaz dans les conditions standard.

5

Partie 2 - Piles zinc-air

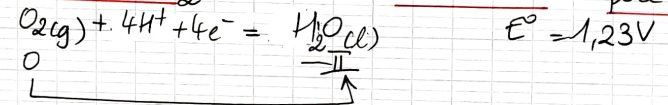
Q10. Le zinc est oxydé : $E^\circ = -0,43 \text{ V}$



Zn en poudre dans une solution gélifiée de potasse (K^+, OH^-)

1 c'est donc l'anode A_1 : pole -

1 Le dioxygène est réduit au contact de l'électrode A_2 : c'est la cathode : pole +



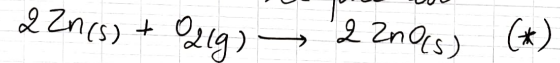
Q11. Dans les conditions standard :

$E^{+0} = E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

$E^{-0} = E(\text{ZnO} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{ZnO} / \text{Zn}) = -0,43 \text{ V}$

1 $e^\circ = 1,23 + 0,43 = 1,66 \text{ V}$

Q12. L'équation bilan qui traduit le fonctionnement de la pile est



1 $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(s)}) = -700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(\text{ZnO}_{(s)}) - S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2 S_m^\circ(\text{Zn}_{(s)})$

$= 2 \times 40 - 200 - 2 \times 40$

$= -200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1 $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 298 \Delta_r S^\circ = -640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6

$$K^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}\right)$$

$$K^{\circ} = \exp\left(+\frac{640 \cdot 10^3}{8 \times 300}\right) = \exp\left(\frac{8}{3} \cdot 10^2\right) \gg 1$$

$$\ln K^{\circ} \approx 2,7 \cdot 10^2$$

La réaction est quantitative. Elle est très favorisée par la thermodynamique (dans les conditions standard)

Q13. $\Delta_r G^{\circ} = -n F E^{\circ}$
 ↳ nb d'e⁻ échangés
 ici 4

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{n F} \approx \frac{640 \cdot 10^3}{4 \times 10^5} = \frac{6,4}{4} = \frac{3,2}{2} = 1,6 \text{ V!}$$

C'est cohérent!

Q14. L'intensité de fonctionnement est donnée: i .
 On a une masse de zinc m qui est le réactif limitant.

$$2m_{Zn} = n_{e^-} \Rightarrow \frac{m}{M_{Zn}} \times 2 = \frac{i \Delta t}{F}$$

$$\Delta t = \frac{2 m F}{M_{Zn} i} = 2 \times \frac{0,65}{65} \times \frac{10^5}{0,80 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta t = \frac{2 \times 10^{-2} \times 10^5}{8 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{4} \cdot 10^7 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$\Delta t = \frac{2,5 \cdot 10^6}{\frac{3,6 \cdot 10^3 \times 24 \times 30}{1 \text{ h} \quad 1 \text{ j} \quad 1 \text{ mois}}} \approx \frac{10^6}{10 \times 10 \cdot 10^4} \sim 1 \text{ mois}$$

7

Q15. Energie totale fournie
 $E = U i \Delta t$ où $U = 1,5 \text{ V}$

$$i = 0,80 \text{ mA}$$

$$\Delta t = 2,5 \cdot 10^6 \text{ s}$$

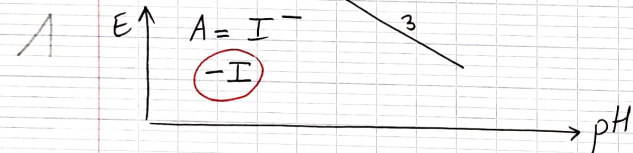
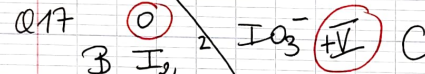
$$E = 1,5 \times 0,8 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^6$$

$$E \approx 3 \cdot 10^3 \text{ J} = 3 \text{ kJ}$$

Partie 3 - Energie du sportif

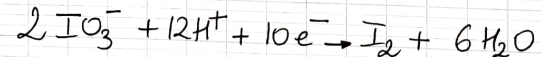
Q16

I_2	$n_0 = 0$
I^-	$n_0 = -I$
IO_3^-	$n_0 = +V$



on classe du bas vers le haut par n.o. ↑

Q18. La droite 2 correspond au couple IO_3^- / I_2 :



$$E = E^{\circ}(IO_3^- / I_2) + \frac{0,06}{10} \log \frac{[IO_3^-]^{12}}{[I_2]}$$

Sur la frontière $[IO_3^-] = \frac{1}{2} \text{ trace}$ et $[I_2] = \frac{1}{4} \text{ trace}$

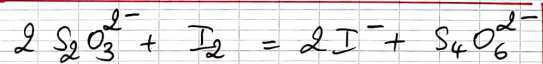
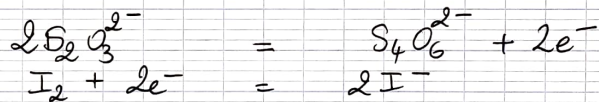
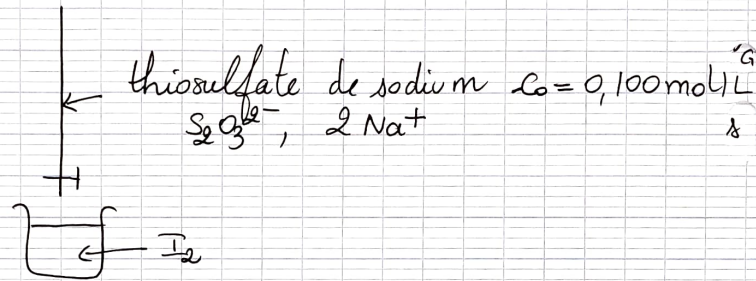
8

$$E = \underbrace{C_{I_2}}_{\text{non demandé}} - 0,06 \times \frac{12}{10} \text{ pH}$$

$$E = C_{I_2} - 0,072 \text{ pH}$$

↳ pente de $-0,072 \text{ V/pH}$

Q19-



La coloration brune de I_2 disparaît à l'équivalence - On peut renforcer cette coloration en ajoutant dans le bœcher un peu d'empois d'amidon, (ou de thiosène).

Obs- Réaction de dosage

$$\begin{aligned} n_{I_2 \text{ dosé}} &= \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ introduit à l'équivalence}} \\ &= \frac{1}{2} C_0 V_{\text{éq}} \end{aligned}$$

9

$$n_{I_2 \text{ initialement introduit}} = n_{I_2 \text{ dosé à la fin}} + n_{I_2 \text{ ayant été consommé}}$$

ou 1 IO_3^- réagit à 3 glucose
 mais 1 IO_3^- provient de 3 $I_2(aq)$

$$\Rightarrow n_{I_2 \text{ consommé}} = n_{\text{glucose}}$$

$$n_{\text{glucose}} = n_{I_2 \text{ initial}} - n_{I_2 \text{ dosé}} = CV - \frac{1}{2} C_0 V_{\text{éq}} = C_G V_G$$

ou C_G est la concentration en glucose dans la solution S_1

$$\Rightarrow C_{\text{glucose jus d'orange}} = 5 C_G = 5 \frac{(CV - \frac{1}{2} C_0 V_{\text{éq}})}{V_G}$$

La concentration massique est

$$C_m = C_{\text{glucose jus d'orange}} \times M(\text{glucose})$$

$$A.N.: C_m = 5 \times \frac{(5,00 \cdot 10^{-2} \times 20 - \frac{1}{2} \times 0,100 \times 8,8)}{20} \times 180$$

$$\begin{aligned} C_m &= 5 \times 9 \times (1 - 0,44) = 45 \times 0,56 \\ C_m &= \underline{\underline{25,2 \text{ g/L}}} \end{aligned}$$