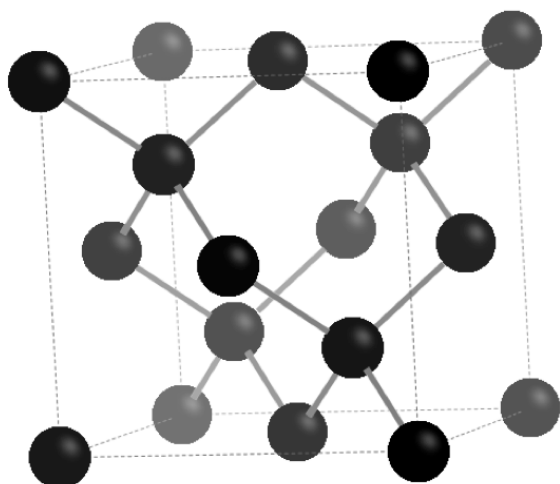


Problème 1

1. Décrire la maille cubique faces centrées et calculer sa compacité.

Le silicium cristallise selon la structure diamant rappelée ci-après. Les atomes sont disposés en structure cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux. Dans la représentation les nuances de gris traduisent un effet de relief, les atomes les plus en avant étant les plus foncés.

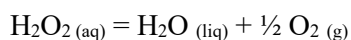


2. Rappeler la définition de la coordinence et la donner dans cette structure. Donner le nombre d'atomes dans la maille représentée.
3. Calculer la valeur du paramètre de maille en expliquant la méthode.
4. Calculer la masse volumique du silicium.

Données : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Rayon atomique du silicium: $r_{\text{Si}} = 118 \text{ pm}$ $M(\text{Si}) = 28 \text{ g/mol}$

Problème 2

Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse se décompose lentement selon la réaction suivante :



En absence de catalyseur, cette réaction est très lente. En présence d'ions Fe^{3+} , elle est d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène. On note k sa constante de vitesse dans ces conditions.

On considère un volume de 100 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration initiale C_0 . À l'instant $t = 0$, on introduit une petite quantité d'ions Fe^{3+} et la réaction démarre aussitôt. On mesure le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène gazeux dégagé par la solution au cours du temps, sous une pression de

1 bar et une température de 300 K. Le dioxygène est considéré comme un gaz parfait, et on néglige sa solubilité dans l'eau. On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT$, avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On note x l'avancement volumique de la réaction au temps t .

1. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de k , C_0 et x dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène.
2. En déduire l'expression de x en fonction du temps.
3. Exprimer le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, au bout duquel la moitié du peroxyde d'hydrogène initial a été consommé, en fonction de k et C_0 .
4. Exprimer le temps de trois-quarts de réaction, noté $t_{3/4}$, au bout duquel les trois-quarts du peroxyde d'hydrogène initial ont été consommés, en fonction de k et C_0 .
5. En déduire la valeur du rapport $t_{3/4} / t_{1/2}$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2.
6. On obtient expérimentalement les résultats suivants :
- 7.

$t \text{ (min)}$	0	10	25	75	120	∞
$V(\text{O}_2) \text{ (L)}$	0	0,70	1,22	1,83	2,02	2,44

En utilisant le résultat de la question 5, montrer simplement que l'hypothèse d'ordre 2 est cohérente avec les résultats expérimentaux.

8. En déduire la valeur de k (préciser l'unité).

Problème 3

Parmi les utilisations du plomb, la fabrication des accumulateurs est l'une des plus importantes. La demi-pile 1 contient du dioxyde de plomb solide PbO_2 et du sulfate de plomb solide PbSO_4 déposés sur une grille de plomb Pb plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration c égale à 4 mol/L.

La demi-pile 2 contient du plomb Pb au contact de sulfate de plomb(II) solide PbSO_4 et de la solution d'acide sulfurique précédente. Les 2 compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

On considère l'acide sulfurique comme un diacide fort. On assimilera activité et concentration bien que, en ce qui concerne la solution d'acide sulfurique, cela soit évidemment incorrect. On considère la température comme toujours constante et égale à 298 K. (Données numériques à la fin du problème)

1. Déterminer la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution d'acide sulfurique de concentration c égale à 4 mol/L en présence de sulfate de plomb(II) solide. Que peut-on en déduire quant à la solubilité du sulfate de plomb(II) dans la solution d'acide sulfurique ? Que vaudrait-elle dans l'eau pure ?
2. Décharge de l'accumulateur : On envisage le fonctionnement de l'accumulateur en tant que générateur. On s'intéresse d'abord à la demi-pile 1, qui constitue le pôle + de l'accumulateur.
 - 2.1 En considérant le sens du courant électrique à l'extérieur de la pile, préciser le type de réaction (oxydation ou réduction) qui a lieu dans cette demi-pile.
 - 2.2 Cette réaction met en jeu le couple $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$. Vérifier, en considérant les nombres d'oxydation du plomb dans chacun de ces composés, que PbO_2 est bien l'oxydant (on pourra considérer que le n.o de l'oxygène est toujours -II et que le nombre d'oxydation du soufre est le même dans PbSO_4 que dans l'ion sulfate)
 - 2.3 Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation électronique décrivant le fonctionnement de cette demi-pile.

2.4 Donner l'expression générale de la relation de Nernst. Qu'appelle-t-on un Faraday ? De quelle grandeur physique s'agit-il ? Calculer sa valeur numérique. Donner l'expression usuelle à 298K de la relation de Nernst

2.5 Donner l'expression du potentiel E_1 de cette $\frac{1}{2}$ pile en fonction de E_1° et de c . Application numérique.

On s'intéresse ensuite à la demi-pile 2, qui constitue le pôle - de l'accumulateur.

2.6 Sachant que le couple mis en jeu est PbSO_4/Pb , écrire la $\frac{1}{2}$ équation électronique décrivant le fonctionnement de cette demi-pile.

2.7 Donner l'expression du potentiel standard du couple PbSO_4/Pb en fonction de E_2° et du produit de solubilité de PbSO_4 . Application numérique.

2.8 En déduire l'expression du potentiel E_2 de cette $\frac{1}{2}$ pile en fonction de E_2° , K_s et c . Application numérique.

On considère maintenant le fonctionnement global.

2.9 En considérant les valeurs de E_1 et E_2 , justifier la polarité de la pile. Calculer sa force électromotrice (fém).

2.10 Ecrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement global.

2.11 L'accumulateur étudié comporte plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb PbO_2 pour une masse totale de 170 g en dioxyde de plomb. Calculer l'autonomie de l'accumulateur exprimée en ampère-heure (A.h). On rappelle que 1 A.h correspond au fonctionnement d'une pile qui délivre 1 A pendant une heure.

2.12 En considérant que la fém ne varie pas tout au long du fonctionnement, quelle serait l'énergie susceptible d'être fournie par cet accumulateur ? Combien une batterie d'automobile contient-elle d'éléments ?

Données (données thermodynamiques à 298 K) :

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Produit de solubilité de $\text{PbSO}_{4(s)}$ $K_s = 1,58 \cdot 10^{-8}$

Potentiels standard d'oxydoréduction de Pb^{2+}/Pb : $E_2^\circ = -0,13 \text{ V}$ et de $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$: $E_1^\circ = 1,69 \text{ V}$

Masses molaires de l'oxygène : 16 g/mol et du plomb : 207,2 g/mol