

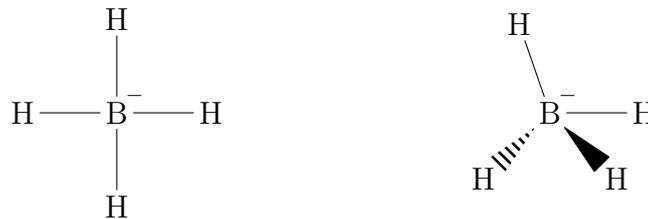
CORRECTION DM n°6

PSI 2022/2023

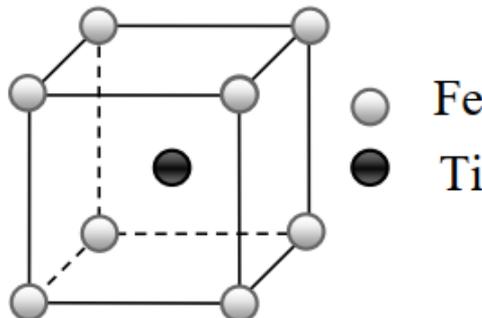
3 mars 2023

Partie 1. La filière hydrogène

- Q1.** $Z(B) = 5$, l'atome de bore possède 5 électrons. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^1$. Les 3 électrons des sous-couches 2s et 2p, associés à la couche de $n_{\max} = 2$, sont les électrons de valence du bore.
- Q2.** On calcule $n = 3 + 4 + 1 = 8$ électrons de valence pour le l'ion tétrahydroborate. Cela fait 4 doublets à poser. Ils sont tous liants. La charge négative est notée sur l'atome de Bohr. La structure géométrique de l'ion est tétraédrique, avec des angles entre liaisons égaux à $109,5^\circ$.



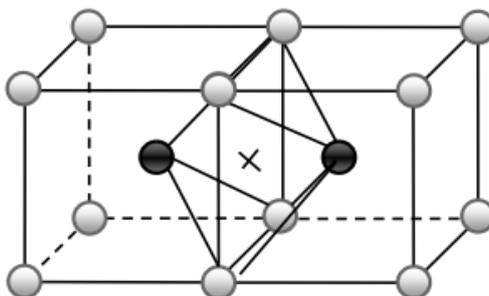
- Q3.** La quantité de matière initiale des ions Na^+ et BH_4^- vaut : $n = 1 \text{ mol}$. En supposant la réaction totale, on forme donc 4 mol de dihydrogène. Dans les conditions standards, ceci correspond à un volume de $V(\text{H}_2) = nV_m = 4 \times 24 = \boxed{96\text{L}}$.
- Q4.** Le catalyseur permet d'accélérer la réaction mais ne modifie pas l'état final du système. Le volume de dihydrogène généré serait donc inchangé.
- Q5.** La maille aura la forme suivante :



Q6. Les atomes de fer et de titane sont en contact selon la diagonale du cube, donc :

$$2R(\text{Fe}) + 2R(\text{Ti}) = a\sqrt{3} \Leftrightarrow a = \frac{2 \times (125 + 145)}{\sqrt{3}} = \frac{540}{1,8} = \boxed{300\text{pm}}$$

Q7. Les sites octaédriques de type B ne sont pas les sites "habituels" de la maille cfc.



Les arêtes de l'octaèdre n'ont pas toutes la même longueur (4 arêtes de longueur a , 8 arêtes de longueur $\frac{\sqrt{2}}{2}a$) : ce n'est pas un octaèdre régulier. En notant r_0 la taille d'un site octaédrique, on voit apparaître les deux conditions : $2r_0 + 2R(\text{Ti}) \leq a$ et $2r_0 + 2r(\text{Fe}) \leq \sqrt{2}a$ soit $r_0 \leq 5\text{pm}$ (la première condition est la plus restrictive). Comme $r_0 < R(\text{H})$, l'octaèdre sera déformé par l'ajout d'un atome d'hydrogène.

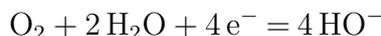
Q8. Une maille contient $N(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de fer, $N(\text{Ti}) = 1$ atome de titane et $N(\text{H}) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes d'hydrogène (les sites octaédriques de type B sont partagés par 2 mailles). La formule du cristal est $\boxed{\text{FeTiH}_3}$.

Q9. Une maille de volume a^3 contient 3 atomes d'hydrogène. Une mole de H_2 nécessite donc un volume $V = \frac{2}{3}N_A a^3$ pour être stockée. On a donc $V'_m = 108 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $\boxed{V'_m = 0,108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$. Le volume molaire du dihydrogène stocké est nettement inférieur à celui de H_2 gazeux, ce mode de stockage est donc très intéressant.

Q10. A l'anode, on a l'oxydation du zinc :



Il s'agit du pôle A_1 . A la cathode, on a réduction du dioxygène de l'air :



Il s'agit du pôle A_2 . Attention, l'électrolyte contenant de la potasse, les demi-équations doivent être écrites en milieu basique ! La réaction étant spontanée, les électrons partent de l'anode et arrivent vers la cathode lorsque la pile est connectée à un circuit électrique. Le courant part donc de la cathode (pôle +) et revient vers l'anode (pôle -).

Q11. On a simplement $e^0 = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{ZnO}/\text{Zn}) = \boxed{1,66\text{V}}$.

Q12. Pour l'équation de la réaction de fonctionnement : $2\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{ZnO}(\text{s})$ on a d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{ZnO}) = -700\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par définition, on a aussi :

$$\Delta_r S^0 = 2S_m^0(\text{ZnO}) - S_m^0(\text{Zn}) - \frac{1}{2}S_m^0(\text{O}_2) = -200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On en déduit :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

A 298 K, on obtient $\Delta_r G^0 = -640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Enfin, on obtient :

$$-RT \ln K^0 = \Delta_r G^0 \Rightarrow \ln K^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{RT}$$

En prenant $\ln(10) \approx 2,3$, on en déduit :

$$\log K^0 = \frac{640 \cdot 10^3}{8 \times 2,3 \times 300} \approx \frac{640}{5,5} \approx \frac{650}{5,5} \approx 120$$

D'où $K^0 = 10^{120}$.

Q13. On peut utiliser directement l'expression donnée en cours :

$$\Delta_r G^0 = -4F e^0 \Rightarrow e^0 = \frac{640 \cdot 10^3}{4 \times 10^5} = \frac{6,4}{4} = 1,6 \text{ V}$$

Les résultats sont bien entendu cohérents.

Q14. Le réactif limitant est bien entendu le zinc puisque le dioxygène provient de l'air. Le nombre de moles de zinc vaut $n_{\text{Zn}} = 0,01 \text{ mol}$. Pour un atome de Zn qui s'oxyde, il y a deux électrons produits. On a donc $0,02 \text{ mol}$ d'électrons disponibles qui possèdent une charge $q = 2 \cdot 10^3 \text{ C}$. Le courant de fonctionnement valant $0,80 \text{ mA}$, la durée de fonctionnement vaut :

$$\Delta t = \frac{q}{I} = \frac{2 \times 10^3}{8 \times 10^{-4}} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 25 \text{ jours}$$

Q15. L'énergie électrique que peut fournir la pile vaut :

$$W = Ui \Delta t = Uq = 3 \text{ kJ}$$

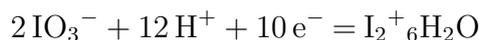
Q16. On a :

	n.o(I)
I_2	0
I^-	-I
IO_3^-	+V

Q17. On raisonne à pH fixé. Plus une espèce est située en haut du diagramme, plus son nombre d'oxydation est élevé. On a donc :

	n.o(I)
I_2	B
I^-	A
IO_3^-	C

Q18. La demi-équation associée à la frontière 2 est :



La formule de Nernst donne :

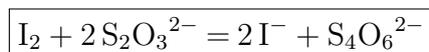
$$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + \frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} = \text{cste} - 0,07\text{pH}$$

La pente de la droite vaut donc -0,07.

Q19. Les demi-équations intervenant dans la réaction de titrage sont :



L'équation bilan est donc :



Cette réaction est extrêmement classique. Le diiode titré possède une coloration jaune/brune en solution aqueuse. L'équivalence traduira la consommation totale de I_2 , donc la solution passera du jaune à l'incolore. L'ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon (donnant avec le diiode un complexe bleu sombre) juste avant l'équivalence permettra de repérer plus facilement l'équivalence par le changement de couleur bleu sombre \rightarrow incolore.

Q20. *Note : Pour ce genre de question, je conseille de passer par des applications numérique intermédiaires. Cela rend les choses plus concrètes.* A l'aide de l'équivalence du titrage, on peut déterminer la quantité de diiode restante dans la solution après réaction avec le glucose :

$$n_{\text{I}_2,r} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On peut par ailleurs calculer la quantité initiale de diiode présent dans le mélange : $n_{\text{I}_2,i} = 10^{-3}$ mol, cela signifie que $n = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de diiode s'est dismuté et ne s'est pas reformé par la suite. Ces n moles de diiode ont formé $n' = \frac{n}{3}$ mol de IO_3^- qui ont donc réagi avec $n_g = 3n' = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de glucose. Sachant qu'il y avait n_g mol de glucose dans $V_g = 20 \text{ mL}$ de solution S_1 , celle-ci a donc une concentration $c_{S_1} = \frac{n_g}{V_g} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le jus d'orange ayant été dilué 5 fois, la concentration du jus en glucose vaut $c = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit :

$$\boxed{c_m = c \times M_g = 25 \text{ g.L}^{-1}}$$

Petit point culture générale : Cette valeur est inférieure à la teneur en glucides qu'on lit sur les bouteilles de jus de fruit (environ 10g de glucides pour 100 mL). En effet, les glucides des fruits sont essentiellement sous la forme de fructose. Le fructose est ensuite transformé en glucose par le métabolisme.

Partie 2 : Prise d'un béton

- 1) La masse molaire du ciment est de 228 g.mol^{-1} et celle de l'eau 18 g.mol^{-1} . Il a donc été introduit une mole de ciment et cinq moles d'eau. Compte-tenu de l'équation bilan de la réaction donnée dans le texte, le ciment est le réactif limitant. L'avancement final vaut $\xi_f = \frac{1}{2}$. A l'aide d'un tableau d'avancement, on trouve qu'il reste à la fin de la réaction : deux moles d'eau, zéro mole de ciment, $\frac{1}{2}$ mole de $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}](s)$ et 1,5 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$.

2) La transformation de l'état initial à l'état final étant monobare et adiabatique, le premier principe appliqué à l'ensemble des constituants du système s'écrit $\Delta H = 0$. On peut ensuite fictivement décomposer la transformation en deux étapes (car H est une fonction d'état) :

- Transformation chimique, sous P atmosphérique et à 298 K, de 1 mol de ciment et 5 moles d'eau en $\frac{1}{2}$ mole de $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O}](s)$ et 1,5 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ et 2 moles d'eau $\Delta H_a = \xi_f \Delta_r H^0$,
- Echauffements des constituants restants jusqu'à la température finale : $\Delta H_2 = \sum_i n_i C_{pm,i} \Delta T$.

D'où :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \frac{1}{2} \Delta_r H^0 + (2C_{pm}(\text{H}_2\text{O}) + 1,5C_{pm}(\text{Ca}(\text{OH})_2) + 0,5C_{pm}(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O})) \Delta T = 0$$

On trouve $\Delta_r H^0 = -13,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3) Les seules espèces qui peuvent réagir entre elles sont les ions HO^- et les ions H_3O^+ . La réaction de titrage est tout simplement :



de constante $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$.

4) Le pH de la solution est directement lié à la concentration initiale en ions HO^- . On peut déterminer celle-ci à l'aide de la relation à l'équivalence :

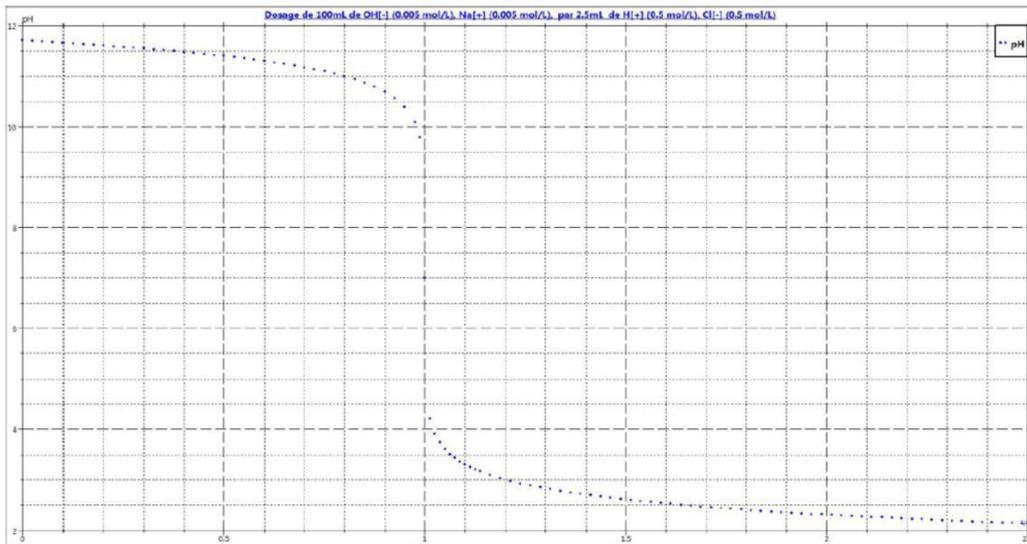
$$\begin{aligned} n_{\text{HO}^- \text{ initial}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé}} \\ c_0 v_0 &= c v_{\text{eq}} \\ c_0 &= \frac{c v_{\text{eq}}}{v_0} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = pK_e + \log[\text{HO}^-] = \boxed{11,7}$.

5) Le texte donne les conductivités ioniques molaires Λ^0 (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) de H_3O^+ , OH^- et Cl^- . Or :

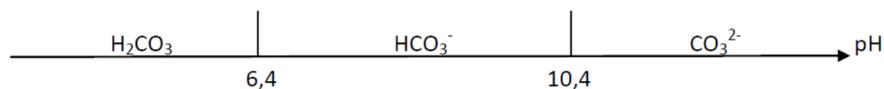
- avant l'équivalence à chaque fois que l'on ajoute 1 H_3O^+ il est consommé par 1 OH^- et on ajoute 1 Cl^- : tout se passe donc comme si l'on avait remplacé 1 OH^- par 1 Cl^- ; compte-tenu des valeurs des Λ^0 , la conductance de la solution décroît.
- après l'équivalence, H_3O^+ et Cl^- sont ajoutés en excès sans qu'aucune espèce ne soit consommée : la conductivité croît nécessairement.

6) L'allure de la courbe est représentée ci-dessous :



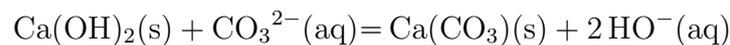
Il faut bien souligner que l'équivalence a lieu à $\text{pH} = 7$ et à $v_{\text{eq}} = 1 \text{ mL}$.

7) On utilise la valeur des différents pK_a pour construire le diagramme.



A $\text{pH} = 11,7$, on est bien dans le domaine de prédominance de l'ion carbonate ($\text{pH} > \text{pK}_{a2} + 1$).

8) D'après l'énoncé, la réaction de carbonatation du béton consiste à remplacer les ions HO^- par des ions carbonate CO_3^{2-} . Il s'agit donc de la réaction :



La constante de cette réaction peut s'exprimer avec la loi d'action des masses à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HO}^-]^2 \times [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} \Rightarrow \boxed{K = 10^3}$$

La réaction est donc thermodynamiquement favorisée.

9) On utilise la loi de Hess pour calculer la valeur de $\Delta_r H^0$ de la réaction de solubilisation de la calcite :

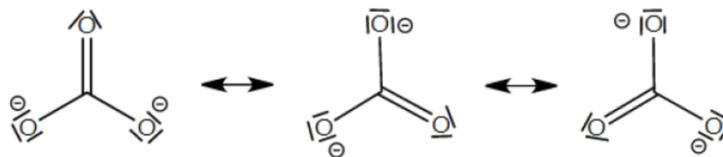
$$\text{Ca}(\text{CO}_3)(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{Ca}^{2+}) + \Delta_f H^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f H^0(\text{Ca}(\text{CO}_3)(\text{s})) = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la solubilisation de la calcite si la température diminue : la calcite est plus soluble à froid.

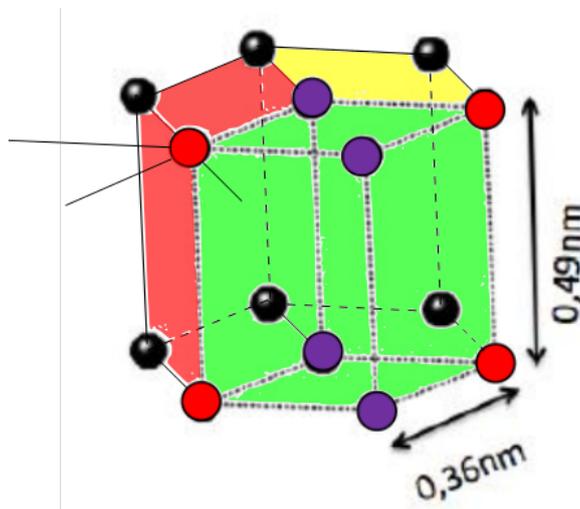
10) L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est aussi appelé "eau de chaux". Il est utilisé pour détecter la présence de CO_2 . En présence de CO_2 , l'eau de chaux se "trouble" : il y a formation de CaCO_3 . Vous avez dû voir cette réaction au lycée (voir au collège!).

- 11) L'ion carbonate possède $4+3\times 6+2 = 24$ électrons de valence, soit 12 doublets. On place d'abord l'atome de carbone au centre et on le lie aux trois atomes d'oxygène (3 doublets). On complète les oxygènes avec des doublets non liants afin qu'ils respectent la règle de l'octet (9 doublets). Le carbone central ne respectant pas l'octet, on transfère un doublet non liant d'un oxygène en doublet liant. On obtient les trois formes mésomères principales (toutes équivalentes) :



Chaque forme mésomère possède un dipôle permanent : en effet, le barycentre des charges négatives est situé entre les deux oxygènes chargés et il n'est pas centré sur l'atome de carbone. Mais chaque forme mésomère étant de poids équivalent, le moment dipolaire réel est nul (les 3 oxygènes se répartissent équitablement les deux charges négatives).

- 12) La masse molaire de la calcite est de $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le volume molaire de la calcite vaut donc : $V_m = \frac{0,1}{2,7\cdot 10^3} = 3,7\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Une molécule de calcite occupe dans le solide un volume : $v = \frac{V_m}{N_a} = 6,2\cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.
- 13) La question est très hors-programme. La maille *hexagonale compact* consiste en un empilement de feuillets contenant des hexagones. Considérons la maille (en vert ci-dessous) de la figure. On distingue les atomes de calcium violets, qui sont partagés par 6 mailles et les atomes rouges qui sont partagés par 12 mailles.



On a donc dans une maille :

$$N(\text{Ca}^{2+}) = 4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} = 1$$

Il y a donc 1 atome de calcium par maille et donc nécessairement 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par maille (les OH ne sont pas représentés sur le schéma). Le volume formulaire est donc celui de la structure pointillée :

$$V = S \times h = (0,36 \times \sin \frac{\pi}{6} \times 0,36) \times 0,49 \text{ nm}^3$$

avec $\sin \frac{\pi}{6} = \frac{7}{8}$. On peut remarquer que :

$$V = 0,6^4 \times 0,7^2 \times \frac{7}{8} = \frac{6^4 \times 7^3}{8} \times 10^{-6} = 2 \times 3^4 \times 7^3 \times 10^{-6} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ nm}^3 = \boxed{5,5 \times 10^{-29} \text{ m}^3}$$

Il y a donc gonflement du béton.

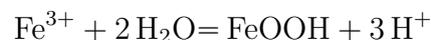
- 14) Remarque : la question ne demande les nombres d'oxydation que pour les espèces solides.

	n.o
Fe(s)	0
Fe ₃ O ₄ (s)	+VIII/III
FeOOH(s)	+III

- 15) On positionne les espèces par nombre d'oxydation croissant de bas en haut à pH constant. En raisonnant à pH ≈ 6 , on trouve :

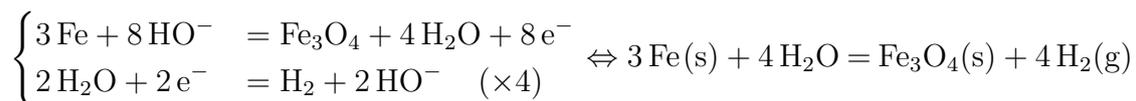
	n.o	
A	0	Fe
B	+II	Fe ²⁺
C	+VIII/III	Fe ₃ O ₄
D	+III	?
E	+III	?

Il reste à déterminer qui de Fe³⁺ ou de FeOOH a un comportement acide. Ecrivons la réaction entre ces deux espèces :



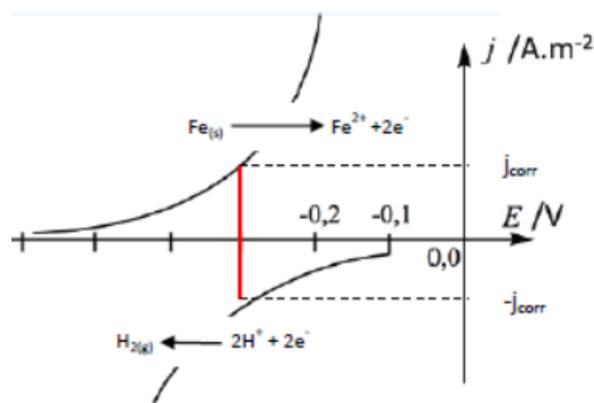
On a donc Fe³⁺ : D et FeOOH : E.

- 16) En milieu basique le fer est oxydé en Fe₃O₄(s). Les demi-équations sont :

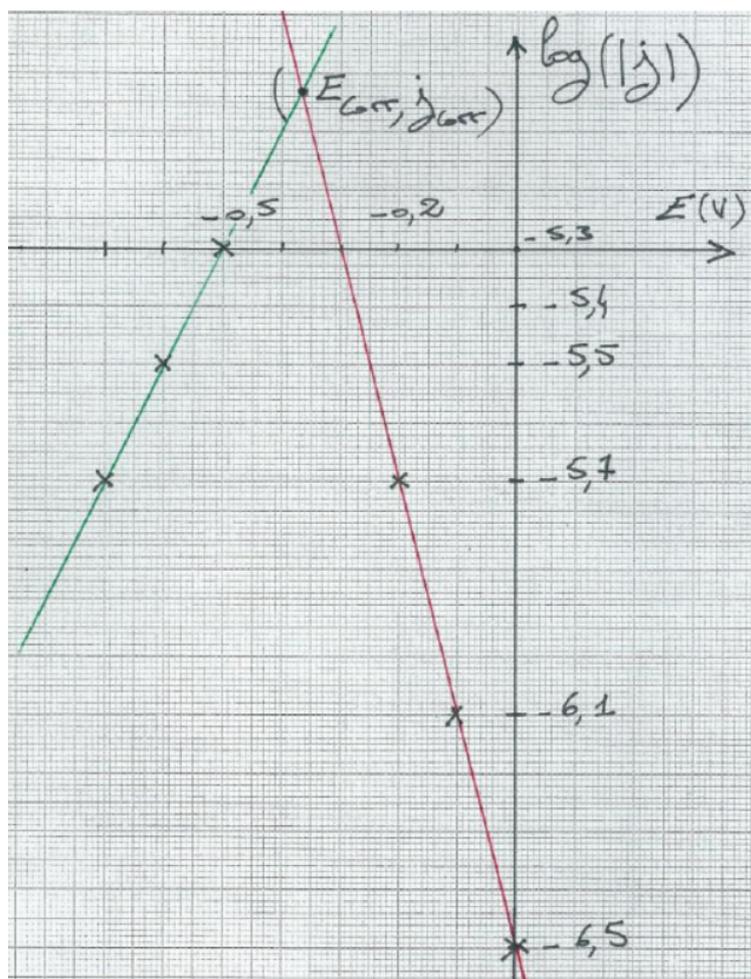


- 17) On peut penser à la passivation : la corrosion s'initie, le Fe₃O₄(s) formé recouvre la surface du fer en contact avec l'eau et cette couche protège l'intérieur du métal.

- 18) La courbe au-dessus de l'axe des abscisses correspond à l'oxydation du fer. La courbe en dessous correspond à la réduction de l'eau.



19) Une question très difficile. On trace $\log |j|$ en fonction de E . On obtient les points ci-dessous :



D'après le sujet, $\log |j|$ est une fonction affine de E pour un couple rédox. Ici, on peut tracer deux segments de droite : un lié à l'oxydation du fer, l'autre à la réduction de l'eau. Le potentiel de corrosion correspond à la valeur de E pour laquelle la valeur absolue du courant est la même pour les deux droites. On en déduit $E_{cor} = -0,36\text{V}$ et $|j|_{cor} = 9 \cdot 10^{-6} \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

20) Pendant dt , il disparaît dn mol de Fer. Pour cela, $2dn$ mol d'électrons doivent circuler dans la pile de corrosion possédant une charge totale $dq = 2Fdn$. Le courant vaut donc :

$$i_{cor} = \frac{dq}{dt} = 2F \frac{dn}{dt}(t) = \frac{2F}{M(\text{Fe})} \frac{dm_{\text{Fe}}}{dt}(t)$$

Par ailleurs $m_{\text{Fe}} = \rho_{\text{Fe}} S e$. On en déduit :

$$j_{cor} S = \frac{2F \rho_{\text{Fe}}}{M(\text{Fe})} S \frac{de}{dt} \Leftrightarrow \boxed{\frac{de}{dt} = \frac{j_{cor} M(\text{Fe})}{2F \rho_{\text{Fe}}}}$$

21) L'application numérique donne $11 \mu\text{m}$ par an.