

Corrigé proposé par E.Choubert, relu par A.Courteaux et P.Boulléaux-Binot.

Remarque : La géométrie demandée à la Q2 est hors-programme en MP.

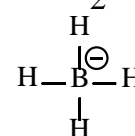
**Partie 1. La filière hydrogène**

**Q1.**  $Z(\text{B}) = 5$ , 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  $n_{\text{max}} = 2$ , sont les électrons de valence du bore.

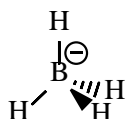
Les électrons de la sous-couche 2s sont décrits par les quadruplets  $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$  et  $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$ .

L'électron de la sous-couche 2p peut par exemple être décrit par le quadruplet  $(2, 1, -1, +\frac{1}{2})$ .

**Q2.** On calcule pour l'ion tétrahydroborate :  $N_v = 3 + 4 \times 1 + 1 = 8 e^-$  de valence, soit  $P_v = 4$  doublets ; on donne le schéma de Lewis ci-contre.



L'édifice est de type  $\text{AX}_4$  selon le modèle VSEPR. Cet ion est tétraédrique, avec des angles de liaison de  $109,5^\circ$ .



**Q3.** La quantité de matière initiale des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{BH}_4^-$  vaut :

$$n_{\text{Na}^+,i} = n_{\text{BH}_4^-,i} = CV \quad \text{AN : } n_{\text{Na}^+,i} = n_{\text{BH}_4^-,i} = 1,0 \text{ mol}$$

On peut établir le tableau d'avancement suivant pour la transformation.

mol · L <sup>-1</sup>	$\text{Na}^+$	$+ \text{BH}_4^-$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}$	$= \text{Na}^+$	$+ \text{BO}_2^-$	$+ 4 \text{H}_2$
$t = 0$	$n_{\text{Na}^+,i}$	$n_{\text{BH}_4^-,i}$	excès	$n_{\text{Na}^+,i}$	0	0
$t$	$n_{\text{Na}^+,i}$	$n_{\text{BH}_4^-,i} - \xi$	excès	$n_{\text{Na}^+,i}$	$\xi$	$4\xi$

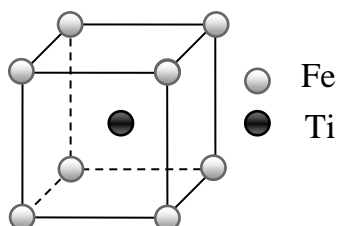
La quantité de matière théorique de  $\text{H}_{2(g)}$  que l'on peut générer (cas d'une transformation totale) vaut :  $n_{\text{H}_2} = 4\xi_f = 4CV$ .

D'où, d'après l'équation d'état des gaz parfaits :  $V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{P} = n_{\text{H}_2} V_m$  où  $V_m$  est le volume molaire d'un gaz parfait.

AN :  $V_{\text{H}_2} = 4 \times 1,0 \times 24 = 96 \text{ L}$  (on prend la valeur du volume molaire à  $25^\circ\text{C}$  et sous 1 bar)

**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.

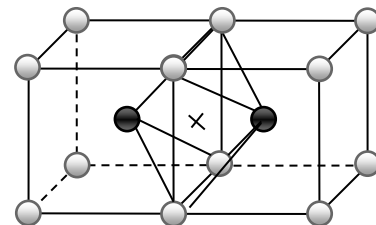
**Q5.**



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

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

**Q7.** On a représenté ci-contre un site octaédrique de type B. Les arêtes de l'octaèdre n'ont pas toutes la même longueur (4 arêtes de longueur  $a$ , 8 arêtes de longueur  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$  : ce n'est pas un octaèdre régulier.



Calculons le rayon maximal d'un atome pouvant s'insérer dans le site sans déformation.

Au maximum,  $2r_O + 2R(\text{Ti}) = a$  ou  $2r_O + 2R(\text{Fe}) = a\sqrt{2}$ .

D'après les valeurs respectives de  $R(\text{Ti})$  et  $R(\text{Fe})$ , la première condition est la plus restrictive, donc  $r_O = \frac{a - 2R(\text{Ti})}{2}$ . AN :  $r_O = \frac{300 - 2 \times 145}{2} = 5 \text{ pm} < R(\text{H})$ . Les sites octaédriques de type B seront donc déformés après introduction des atomes d'hydrogène.

**Q8.** Déterminons la population de la maille. 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  $\text{FeTiH}_3$ .

**Q9.** Une maille de volume  $a^3$  contient 3 atomes d'hydrogène, soit une quantité de matière

$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2N_a}$  mol de dihydrogène. Le volume molaire associé vaut donc :

$$V'_m = \frac{V}{n_{\text{H}_2}} = \frac{2a^3 N_a}{3}. \text{ AN : } V'_m \approx \frac{2 \times 6 \cdot 10^{23} \times (300 \cdot 10^{-12})^3}{3} = 108 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ soit}$$

$V'_m \approx 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \ll V_m$ . Le volume molaire du dihydrogène stocké est nettement inférieur (de 3 ordres de grandeur) à celui de  $\text{H}_2$  gazeux, ce mode de stockage est donc très intéressant.

## Partie 2 – Piles zinc-air

**Q10.** L'équation de la réaction de fonctionnement est la combinaison linéaire des demi-équations ci-dessous :



Le zinc est oxydé, la poudre de zinc en contact avec  $A_1$  constitue donc l'anode.

$A_2$  constitue la cathode, où se déroule la réduction du dioxygène entrant par les orifices C et traversant la membrane semi-perméable.

Les électrons sont libérés à l'anode et consommés à la cathode, et circulent en sens opposé à celui du courant électrique, la cathode constitue donc le pôle + de la pile, l'anode le pôle -.

**Q11.** La tension à vide standard aux bornes de la pile vaut :  $e^\circ = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - E^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})})$

$$\text{AN : } e^\circ = 1,23 - (-0,43) = 1,66 \text{ V}$$

**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 :  $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})})$

$$\text{AN : } \Delta_r H^\circ = -2 \times 350 = -700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par définition :  $\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) - 2S_m^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})}) - S_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})})$ . AN :

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 40 - 2 \times 40 - 200 = -200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

$$\text{A } 298 \text{ K : } \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -700 \cdot 10^3 + 200 \times 298 \approx -640,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}. \text{ AN : } K^\circ = e^{\frac{640400}{8 \times 298}}$$

Pour faire l'AN on peut calculer  $\log K^\circ = \frac{\ln(K^\circ)}{\ln(10)} \approx \frac{1}{2,3} \times \frac{640400}{8 \times 300} = \frac{640400}{2,3 \times 24} \approx 110$  soit  $K^\circ \approx 10^{110}$ . La transformation est totale, c'est cohérent.

**Q13.**  $\Delta_r G^\circ = -4F e^\circ \Leftrightarrow e^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{4F}$ . AN :  $e^\circ \approx \frac{640400}{4 \times 10^5} \approx 1,6 \text{ V}$ .

La valeur est en accord avec celle calculée à la Q11, compte tenu des approximations sur les  $\Delta_f H^\circ$ ,  $S_m^\circ$ , sur  $F$ , ...

**Q14.** La durée théorique de fonctionnement vérifie  $q = i \Delta t = 4F \xi_{\max} = 2F n_{\text{Zn},i}$  (Zn est le réactif limitant car  $\text{O}_2$  est apporté en continu à la cathode), avec :  $n_{\text{Zn},i} = \frac{m_{\text{Zn},i}}{M_{\text{Zn}}}$ .

D'où :  $\Delta t = \frac{2F m_{\text{Zn},i}}{i \times M_{\text{Zn}}}$ . AN :  $\Delta t = \frac{2 \times 10^5 \times 0,65}{0,8 \cdot 10^{-3} \times 65} = \frac{20}{0,8} \times 10^5 = 2,5 \cdot 10^6 \text{ s}$  (soit environ  $\frac{2,5 \cdot 10^6}{24 \times 3600} \approx 30$  jours).

**Q15.** L'énergie électrique que peut fournir la pile vaut :  $W_{\text{él}} = U i \Delta t$  où  $U$  est la tension de fonctionnement.

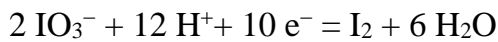
AN :  $W_{\text{él}} = 1,5 \times 0,8 \cdot 10^{-3} \times 25 \cdot 10^5 = 1,5 \times 20 \cdot 10^2 = 3,0 \cdot 10^3 \text{ J}$

### Partie 3 – Energie du sportif

**Q16.**  $\text{NO(I)} = 0$  dans  $\text{I}_2$  (corps simple) ;  $\text{NO(I)} = -\text{I}$  dans  $\text{I}^-$  (charge de l'ion monoatomique) ;  $\text{NO(I)} = +\text{V}$  dans  $\text{IO}_3^-$  ( $x + 3 \times (-2) = -1$ )

**Q17.** Les espèces sont placées de bas en haut par potentiel rédox croissant, donc par  $\text{NO(I)}$  croissant. D'où : **A** =  $\text{I}^-$  ; **B** =  $\text{I}_2$  ; **C** =  $\text{IO}_3^-$

**Q18.** La droite (2) est associée au couple  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ .

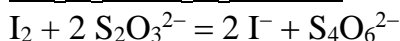
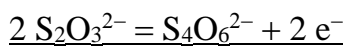
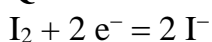


D'après la loi de Nernst,

$$E = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2] (c^\circ)^{13}} = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + \frac{RT}{10F} \ln(10) \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2] (c^\circ)} - \frac{12RT}{10F} \ln(10) \times \text{pH}$$

La pente de la droite vaut :  $-\frac{12RT}{10F} \ln(10) = -\frac{12}{10} \times 0,06 = -0,072 \text{ V}$  à 298 K.

**Q19.**



Le diiode titré possède une coloration brune en solution aqueuse. L'équivalence traduira la consommation totale de  $\text{I}_2$ , donc la solution passera du jaune à l'incolore. L'ajout de quelques gouttes de thiodène (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.** Il s'agit d'un titrage indirect du glucose.

Principe (en notant de (1) à (4) les réactions mises en jeu) :

- $\text{I}_2$  réagit selon (1) pour conduire à  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$ .
- $\text{IO}_3^-$  doit être en excès dans (2) pour que l'on puisse remonter à la quantité de matière de glucose par le titrage : il reste donc des ions  $\text{IO}_3^-$  dans l'état final de (2)

- $\text{IO}_3^-$  restant réagit avec  $\text{I}^-$  (formé par (1) et (2), en excès par rapport à  $\text{IO}_3^-$ ) et est totalement consommé pour conduire à  $\text{I}_2$  selon (3)
- $\text{I}_2$  est titré par le thiosulfate de sodium selon (4)

A l'équivalence du titrage (4), les réactifs ont été introduits dans les proportions

stoechiométriques. La quantité de matière de diiode titrée vaut donc :  $n_{\text{I}_2, \text{titré}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versé}}}{2} = \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{2}$ .

Des tableaux d'avancement des transformations (1) à (3) nous permettent de remonter à la quantité de matière initiale de glucose.

(mol)	$3 \text{ I}_2$	$+ 6 \text{ HO}^-$	$= 5 \text{ I}^-$	$+ \text{ IO}_3^-$	$+ 3 \text{ H}_2\text{O}$
t = 0	$cV_{\text{I}_2}$	excès	0	0	excès
t	$cV_{\text{I}_2} - 3\xi_1$	excès	$5\xi_1$	$\xi_1$	excès

$$cV_{\text{I}_2} - 3\xi_1 = 0 \text{ d'où : } \xi_1 = \frac{cV_{\text{I}_2}}{3}$$

(mol)	3 glucose	$+ \text{ IO}_3^-$	$= 3 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	$+ \text{ I}^-$	$+ 3 \text{ H}_2\text{O}$
t = 0	$n_g$	$\frac{cV_{\text{I}_2}}{3}$	0	$\frac{5cV_{\text{I}_2}}{3}$	excès
t	$n_g - 3\xi_2$	$\frac{cV_{\text{I}_2}}{3} - \xi_2$	$3\xi_2$	$\frac{5cV_{\text{I}_2}}{3} + \xi_2$	excès

$$\text{On a donc : } n_g - 3\xi_2 = 0 \text{ d'où : } \xi_2 = \frac{n_g}{3} \text{ et } n_{\text{IO}_3^-, \text{ restant}} = \frac{cV_{\text{I}_2}}{3} - \xi_2 = \frac{cV_{\text{I}_2}}{3} - \frac{n_g}{3}.$$

(mol)	$6 \text{ H}^+$	$+ 5 \text{ I}^-$	$+ \text{ IO}_3^-$	$= 3 \text{ I}_2$	$+ 3 \text{ H}_2\text{O}$
t = 0	excès	excès	$n_{\text{IO}_3^-, \text{ restant}}$	0	excès
t	excès	excès	$n_{\text{IO}_3^-, \text{ restant}} - \xi_3$	$3\xi_3$	excès

$$n_{\text{IO}_3^-, \text{ restant}} - \xi_3 = 0 \text{ d'où } \xi_3 = n_{\text{IO}_3^-, \text{ restant}} = \frac{cV_{\text{I}_2}}{3} - \frac{n_g}{3} \text{ et la quantité de matière de diiode formée vaut :}$$

$$n_{\text{I}_2} = 3\xi_3 = cV_{\text{I}_2} - n_g = \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{2}.$$

$$\text{D'où : } n_g = cV_{\text{I}_2} - \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{2}.$$

La concentration molaire en glucose de la solution (S1) vaut :  $c_{g, S1} = \frac{n_g}{V_g}$ , celle du jus d'orange

$$\text{vaut } c_g = 5c_{g, S1} = \frac{5}{V_g} \left( cV_{\text{I}_2} - \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{2} \right).$$

$$\text{La concentration massique vaut donc : } c_{m, g} = c_g M_g = \frac{5M_g}{V_g} \left( cV_{\text{I}_2} - \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{2} \right)$$

$$\text{AN : } c_{m, g} = \frac{5 \times 180}{0,020} \left( 5,00 \cdot 10^{-2} \times 0,020 - 0,100 \times \frac{8,8 \cdot 10^{-3}}{2} \right) = 25,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$