

PCSI option PSI 2022/2023

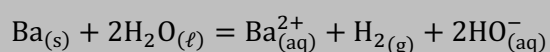
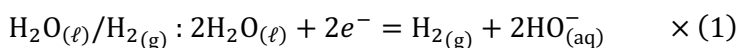
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

Ce corrigé est un corrigé provisoire. Il contient les réponses et les principaux éléments de justification.

I) Autour du baryum

A : Propriétés du baryum

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$
- 2) 2 électrons de valence et faible électronégativité : ion Ba^{2+}
- 3) Période 6 et colonne 2 car $n_{max} = 6$ (donc 6^{ème} période) et la configuration se termine par s^2 : 2^{ème} colonne du bloc s.
- 4) alcalino-terreux
- 5) métal : solide gris, brillant, malléable et ductile, bon conducteur électrique et thermique
- 6) caractère réducteur ; étant situé très à gauche dans le tableau périodique, le baryum a une faible électronégativité, c'est pourquoi il cède facilement ses électrons de valence
- 7) $Ba_{(aq)}^{2+}/Ba_{(s)} : Ba_{(aq)}^{2+} + 2e^- = Ba_{(s)} \quad \times (-1)$

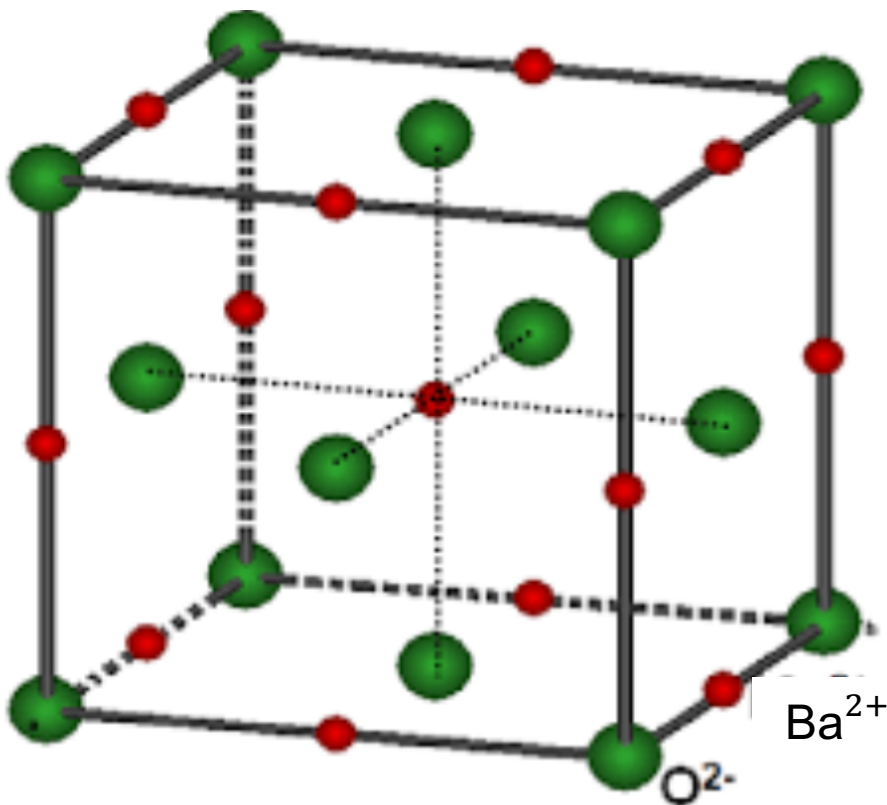


Rappel : il ne faut pas équilibrer avec $H_{(aq)}^+$ car il se retrouverait en tant que réactif. Or le baryum est introduit dans l'eau pure et non pas acide.

- 8) O : $1s^2 2s^2 2p^4$; comme O est bien plus électronégatif que Ba, il tend à compléter sa couche de valence avec 2 électrons pour devenir O^{2-} .

Par électroneutralité, il y a autant d'ions Ba^{2+} que d'ions O^{2-} , d'où la formule brute : $BaO_{(s)}$

- 9) Les O^{2-} sont aux sommets du cube et aux centres des faces : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions par maille.
- 10) (T) : au centre de chaque petit cube (1/8^{ème} du grand cube), donc 8 par maille
(O) : au centre du cube et au milieu de chaque arête, donc $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ par maille
- 11) Comme la formule est BaO , il y a autant de Ba^{2+} que de O^{2-} par maille, soit 4, il s'agit donc des interstices (O).
- 12) Maille élémentaire :



13) Tangence anion-cation le long de l'arête donc $R_{O^{2-}} + R_{Ba^{2+}} = \frac{a}{2}$

Donc $R_{Ba^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}} = 0,132 \text{ nm}$

14) Ions O^{2-} les plus proches sur la diagonale d'une face, donc distants de $d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,385 \text{ nm}$. Or $d > 2R_{O^{2-}} = 0,280 \text{ nm}$, les ions O^{2-} ne sont donc pas en contact entre eux.

Coordinnence : 6/6

B : Carbonatation de l'oxyde de baryum

15) (R) : $BaO_{(s)} + CO_{2(g)} = BaCO_{3(s)}$

16) *n. o.* (O) = -II dans les trois espèces

n. o. (Ba) = +II dans $BaO_{(s)}$ et dans $BaCO_{3(s)}$

n. o. (C) = +IV dans $CO_{2(g)}$ et dans $BaCO_{3(s)}$

Aucun élément ne change de *n. o.* : ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

17) On applique la loi de Guldberg et Waage :

$$Q_{eq} = \frac{1}{\frac{p_{eq}}{p^\circ}} = K^\circ \text{ donc } p_{eq} = \frac{p^\circ}{K^\circ} = 5 \cdot 10^{-39} \text{ bar}$$

18) Quotient réactionnel si $p_{CO_2} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$: $Q = \frac{1}{\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}} = 3,3 \cdot 10^4 < K^\circ$. La réaction doit donc évoluer dans le sens direct dans cette atmosphère. Si cette pression est maintenue, la réaction ne peut donc s'arrêter que par disparition totale de $BaO_{(s)}$ (rupture d'équilibre). Toutefois, cette réaction pourrait être très lente, voire bloquée cinétiquement (état métastable).

19) Le seul gaz présent dans l'enceinte étant CO_2 , on a : $p = p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}RT}{V}$.

$$\text{Donc } Q = \frac{1}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} = \frac{Vp^\circ}{n_{\text{CO}_2}RT}$$

Si l'équilibre est réalisé, alors $Q = Q_{eq} = K^\circ$. Une augmentation de V à n_{CO_2} et T constants va donc entraîner une augmentation de Q qui deviendra supérieur à K° : la réaction évoluera donc spontanément dans le sens indirect (production de $\text{CO}_2(\text{g})$) pour retrouver l'équilibre.

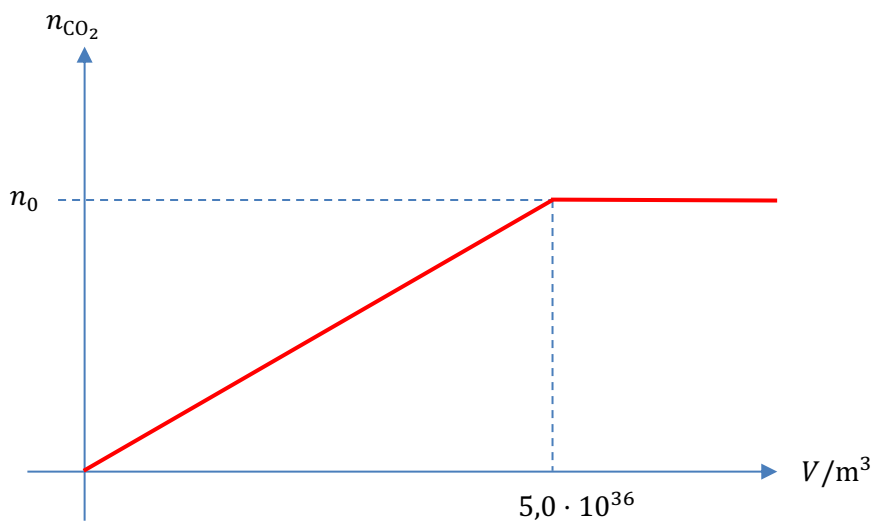
20) Comme indiqué à la question précédente, l'augmentation de V déplace l'équilibre (R) dans le sens de la production de CO_2 . Soit n_{CO_2} la quantité de CO_2 dans l'enceinte, il reste $n_0 - n_{\text{CO}_2}$ de $\text{BaCO}_3(\text{s})$. **Tant que $n_{\text{CO}_2} < n_0$** , l'équilibre est maintenu et la pression vaut donc p_{eq} . La quantité de CO_2 vérifie donc :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{eq}V}{RT} = \left(\frac{p^\circ}{K^\circ RT}\right)V$$

La fonction $n_{\text{CO}_2} = f(V)$ est donc linéaire.

Puis dès que n_{CO_2} atteint la valeur n_0 , il y a **rupture d'équilibre**. Il n'y a plus de $\text{BaCO}_3(\text{s})$ pour régénérer le CO_2 . Sa quantité reste donc constante.

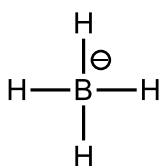
Le volume V_0 pour lequel la rupture d'équilibre se produit est donc tel que $n_0 = \left(\frac{p^\circ}{K^\circ RT}\right)V_0$, soit $V_0 = \frac{n_0 K^\circ RT}{p^\circ} = 5,0 \cdot 10^{36} \text{ m}^3$. Ceci est bien sûr une étude théorique, il ne serait pas possible d'atteindre un volume aussi élevé en pratique.



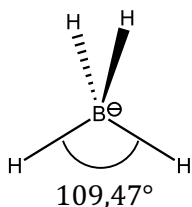
II) La filière hydrogène

A : Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydroborate de sodium

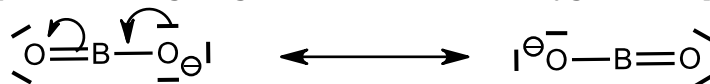
1) Structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX_4 , cet ion est donc un tétraèdre régulier (angles $109,47^\circ$) :



2) Le bore pouvant être lacunaire (colonne 13), on peut écrire **deux formules mésomères équivalentes**, faisant porter la charge négative sur les atomes d'oxygène, bien plus électronégatifs :

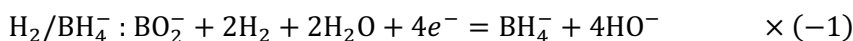


La molécule réelle étant l'hybride de ces deux formules équivalentes, cela rend compte de l'égalité des deux longueurs de liaisons B-O.

De plus, la théorie VSPER prévoit un type AX_2 , donc une géométrie linéaire (angle 180°).

3) $n. o. (B) = +III$ dans les deux espèces. Ce n'est donc pas un couple Oxydant/Réducteur.

4) On identifie trois $n. o.$ différents pour l'élément hydrogène : $-I$ dans BH_4^- , 0 dans H_2 et $+I$ dans H_2O . Les couples sont donc :



5) Il s'agit d'une médiamutation de l'élément hydrogène.

6) Le réactif limitant $BH_4^-_{(aq)}$ étant un soluté, la rupture d'équilibre est impossible (car $Q = \frac{[BO_2^-]p_{H_2}^4}{[BH_4^-](p^\circ)^4}$ ne peut tendre vers $+\infty$ sans passer par la valeur K° pour une valeur non nulle de $[BH_4^-]$). L'état final est donc un état d'équilibre chimique.

7) Comme $K^\circ \gg 1$, on fait l'hypothèse que la réaction sera quasi-totale.

Dans ce cadre, un bilan de matière donne :

$$[BO_2^-] \approx C_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [Na^+] \text{ et } V_{H_2} = \frac{4C_0V_0RT}{p^\circ} = 99,2 \text{ L}$$

On **vérifie l'hypothèse** en calculant $[BH_4^-] = \epsilon$ par la loi de Guldberg et Waage :

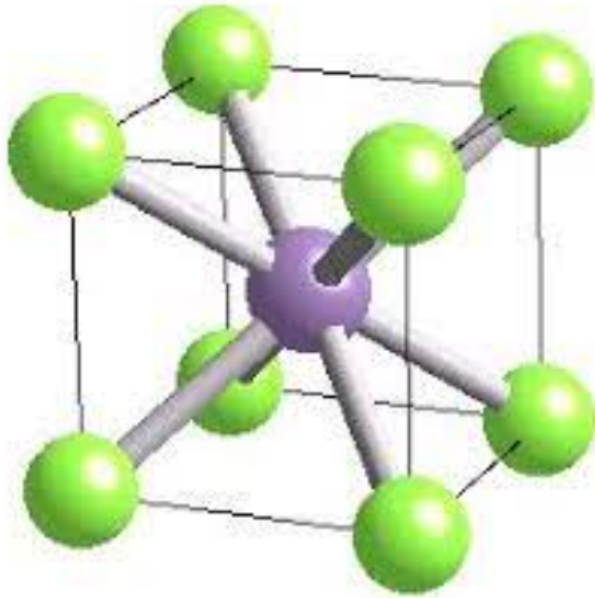
$$\epsilon = \frac{[BO_2^-]p_{H_2}^4}{K^\circ(p^\circ)^4} = 2,5 \cdot 10^{-83} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $\epsilon \ll C_0$: l'hypothèse est validée.

8) Un catalyseur accélère la réaction, sans changer l'état final.

B : Stockage du dihydrogène

9) En vert : atomes Fe, en gris : atome Ti



10) La tangence se fait le long de la grande diagonale du cube, donc : $\frac{a\sqrt{3}}{2} = R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})$, donc :
 $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})) = 312 \text{ pm}$

11) Le centre d'une face est à la distance $\frac{a}{2}$ de deux atomes Ti et à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ de quatre atomes Fe, ce n'est donc pas un octaèdre régulier.

Les sites sont déformés car $\frac{a}{2} - R(\text{Ti}) = 11 \text{ pm}$, ce qui est trop petit pour accueillir un atome H de rayon 35 pm.

12) Population en Fe : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ par maille

Population en Ti : 1 par maille

Population en H : $6 \times \frac{1}{2} = 3$ par maille.

La formule brute est donc FeTiH_3 .

13) Chaque maille contenant 3 atomes H, 1 mole de H_2 va se répartir dans $\frac{2}{3} \mathcal{N}_a$ mailles. Le volume d'une maille étant a^3 , la matériau occupera un volume :

$$V'_m = \frac{2a^3 \mathcal{N}_a}{3} = 0,0122 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Or 1 mole de gaz occupe un volume $V_m = \frac{RT}{p} = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit plus de 2000 fois plus... ce mode de stockage est donc très intéressant.