

Mines Chimie MP 2022 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) ; il a été relu par Augustin Long (professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet a pour thème « chimie et énergie ». Ses trois parties sont indépendantes ; toutes sont très proches du cours.

- La première partie, la plus longue, concerne la filière hydrogène. Dans un premier temps, on s'intéresse à la production de dihydrogène par hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium. C'est l'occasion de répondre à quatre questions variées et très courtes. Dans la seconde sous-partie, ayant pour thème la cristallographie, on aborde le stockage du dihydrogène dans un alliage. Les questions y sont très classiques : on représente la structure, on calcule le paramètre de maille, on évoque le contact entre les atomes.
- La deuxième partie est une étude des piles zinc-air. On y aborde la nature des électrodes et leur polarité, les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de fonctionnement ainsi que les questions habituelles sur la durée du fonctionnement de la pile, sa capacité, et sa force électromotrice.
- La dernière partie, qui comporte peu de questions, a pour but de doser le glucose présent dans le jus d'une orange. Un diagramme potentiel-pH de l'iode est fourni et il convient, comme très souvent, d'attribuer les domaines. Le dosage est ensuite décrit et il faut utiliser les données expérimentales pour déterminer la teneur en glucose. Il s'agit d'un dosage en retour dans lequel on titre du diiode par des ions thiosulfate, réaction souvent rencontrée et qu'il convient de maîtriser. La dernière question, celle qui concerne spécifiquement le dosage, nécessite une bonne compréhension des réactions qui se déroulent et il faut écrire méthodiquement et patiemment les relations entre les différentes quantités de matière.

Cette épreuve, qui dure 1h30 seulement, est un exercice spécifique auquel il faut se préparer. Le sujet de cette année constitue pour cela un très bon entraînement. Les questions sont simples, classiques et courtes (à l'exception de la dernière). Il fallait répondre avec efficacité pour espérer terminer l'épreuve dans le temps imparti.

INDICATIONS

Partie I

- 1 On rappelle que $\ell = 0$ pour une sous-couche s, que $\ell = 1$ pour une sous-couche p et que m_ℓ est compris entre $-\ell$ et $+\ell$.
- 2 L'atome de bore est central. Comparer avec le carbone pour déduire la géométrie de la molécule.
- 3 Le volume molaire d'un gaz dans ces conditions est donné en annexe.
- 4 Un catalyseur intervient-il dans le bilan ?
- 7 Comparer les distances du site B vers les atomes de fer d'une part, et les atomes de titane d'autre part. Est-ce qu'un atome d'hydrogène a la place de s'insérer dans la plus petite des deux distances précédentes ?
- 9 Attention, il faut 2 atomes H pour une molécule H_2 .

Partie II

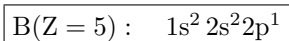
- 10 On réalise l'oxydation du zinc par le dioxygène. Les électrodes de cette pile sont constituées par les armatures A_1 et A_2 . Déterminer où ont lieu l'oxydation et la réduction.
- 13 Il faut utiliser la relation de cours $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ$.
- 14 Quel est le réactif limitant ? Déterminer la charge totale qui peut circuler.

Partie III

- 18 Déterminer le couple impliqué et écrire la relation de Nernst. L'énoncé ne donne pas la valeur $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0,06$ V.
- 20 On réalise un dosage en retour. Il faut bien distinguer toutes les quantités de matière utiles : notamment pour le diiode, $n(I_2)_0$ initialement introduit, et $n(I_2)_{\text{titré}}$ la quantité titrée par le thiosulfate ; pour les ions iodate, $n(IO_3^-)_0$ la quantité initiale produite, $n(IO_3^-)_{\text{réagit}}$ la quantité qui réagit avec le glucose, et $n(IO_3^-)_{\text{restant}}$ la quantité qui reste après réaction et qui permet de reformer du diiode. Enfin, ne pas oublier que le jus a été dilué 5 fois.

CHIMIE ET ÉNERGIE

1 D'après les règles de Klechkowski, Hund et Pauli, la configuration électronique du bore est



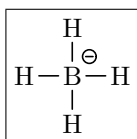
Les électrons de valence sont ceux de la **couche 2** ($2s^2 2p^1$). Pour les électrons de la sous-couche 2s, on a $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ et $m_s = \pm 1/2$, un quadruplet possible est alors

$$\boxed{(2,0,0, +1/2)}$$

Pour les électrons de la sous-couche 2p, on a $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1; 0; +1$ et $m_s = \pm 1/2$, un quadruplet possible est alors

$$\boxed{(2,1,0, +1/2)}$$

2 La structure de Lewis de BH_4^- est



Par analogie avec la géométrie du carbone qui présente également quatre liaisons, comme le bore ici, on déduit que la géométrie est **tétraédrique**.

3 D'après l'équation de réaction donnée, on forme 4 équivalents de dihydrogène par équivalent d'ions BH_4^- . Le volume dégagé est donc

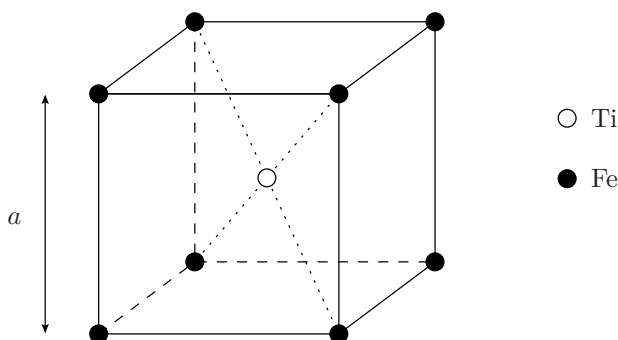
$$\boxed{V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) V_m = 4 (\text{CV}) V_m}$$

AN:

$$\boxed{V(\text{H}_2) = 4 \times 1 \times 1 \times 24 = 96 \text{ L}}$$

4 Un catalyseur accélère la réaction sans intervenir dans son bilan. Le volume de dihydrogène dégagé est donc **identique** en présence de catalyseur.

5 La maille de l'alliage fer-titane est la suivante :



6 Le contact fer-titane a lieu sur la demi-diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})$$

AN:

$$a = \frac{2}{1,8} \times (125 + 145) \approx 1,1 \times 270 \approx 300 \text{ pm}$$

7 Les sites de type B (au centre de chaque face) sont situés à la distance $a/2$ des atomes de titane et à la distance $a\sqrt{2}/2$ des atomes de fer. Ces distances n'étant pas égales, **les sites octaédriques de type B ne sont pas réguliers.**

La plus petite distance entre un site de type B et un atome voisin est la distance $a/2$ avec les atomes de titane. Pour savoir si le site est déformé, regardons si un atome d'hydrogène a la place de s'insérer :

$$R(\text{H}) + R(\text{Ti}) = 35 + 145 = 180 \text{ pm} > \frac{a}{2} = 150 \text{ pm}$$

Il n'y a donc pas la place d'insérer un atome d'hydrogène dans le site sans déformation : **les sites octaédriques de type B sont déformés par l'introduction d'hydrogène.**

Pour étudier la déformation du site, il n'est pas nécessaire de regarder les deux distances vers les sommets, seule la plus petite distance est pertinente, ici vers les atomes de titane à la distance $a/2$.

8 Comptons les différents atomes dans la maille :

$$Z(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad Z(\text{Ti}) = 1 \times 1 = 1 \quad Z(\text{H}) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

La formule de l'alliage est alors



9 Il y a 3 atomes d'hydrogène, donc 1,5 molécules H_2 , dans une maille de l'alliage de volume $V = a^3$. Le volume molaire correspondant est alors

$$V'_m = \frac{N_A}{1,5} a^3$$

AN:
$$V'_m = \frac{6.10^{23}}{1,5} \times 3^3 \times 10^{-30} = 4 \times 27 \times 10^{-7} \approx 1,1.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Comme $V'_m \ll V_m = 24 \text{ L}.\text{mol}^{-1} = 2,4.10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$, le stockage dans l'alliage est **beaucoup plus efficace.**

Cette technique de stockage utilise un volume environ 2000 fois plus petit que le gaz dans les conditions standard. C'est même dix fois plus efficace que la technique de compression usuellement utilisée dans les bouteilles sous pression qui sont à environ 200 bars.