DS n°1 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

Correction Problème n°1 : Dosage du glucose dans le Red Bull® (E3A PSI 2018)

1.
I_2 $2 \times$ no(I) = 0 soit **no(I) = 0**
I^- **no(I) = -I**
IO_3^- no(I) + 3 × (-2) = -1 soit **no(I) = +V**

Sachant que le no(I) augmente quand E augmente, on en déduit :
① : IO_3^- ; ②, : I_2 ; ③ : I^-

2.
frontière I_2/I^-
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
$E = E°(I_2/I^-) + 0{,}06/2 \times \log([I_2]/[I^-]^2)$
Sur la frontière, $[I_2] = [I^-] = c_T$, d'après la convention de l'énoncé.
$E_{2\text{-}3} = E = E°(I_2/I^-) + 0{,}06/2 \times \log(c_T/c_T^2)$
$E_{2\text{-}3} = 0{,}62 + 0{,}03 \times \log(1/0{,}10)$
$E_{2\text{-}3}$ = 0,65 V

3.
frontière IO_3^-/I_2
$2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = I_2 + 6\,H_2O$
Sur la frontière $[IO_3^-] = [I_2] = c_T$, d'après la convention de l'énoncé.
$E_{1\text{-}2} = E°(IO_3^-/I_2) + 0{,}06/10 \times \log([IO_3^-]^2.[H^+]^{12}/[I_2])$
$E_{1\text{-}2} = E°(IO_3^-/I_2) - 0{,}06\times12/10 \times pH + 0{,}06/10 \times \log(c_T^2/c_T)$
$E_{1\text{-}2} = 1{,}19 + 0{,}006 \times \log(0{,}10) - 0{,}072 \times pH$
$E_{1\text{-}2}$ = 1,18 – 0,072 × pH

4.
à l'intersection des deux droites : $E_{2\text{-}3} = E_{1\text{-}2}$
0,65 = 1,18 – 0,072 × pH
pH = 7,4

L'intersection correspond à pH = 7,4 et E = 0,65 V.
C'est en accord avec la figure 1.

5.
On porte une solution de diiode en milieu basique. **D'après le diagramme E-pH, on peut voir que le diiode n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Il est donc instable. Il réagit pour donner I^- et IO_3^-.**

(1) $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$
(2) $2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = I_2 + 6\,H_2O$
5 × (1) – (2) donne après simplification :
$3\,I_2 + 3\,H_2O = IO_3^- + 6\,H^+ + 5\,I^-$

Le milieu étant basique, on ajoute « 6 OH^- » pour obtenir après simplification le bilan :
$3\,I_2 + 6\,OH^- = IO_3^- + 5\,I^- + 3\,H_2O$

6.
Ce type de réaction est une **dismutation**.
Cela correspond à une réaction où **une espèce réagit avec elle-même**, ici I_2, **en agissant en tant qu'oxydant** (en se réduisant $I_2 \rightarrow I^-$) **et en tant que réducteur** (en s'oxydant $I_2 \rightarrow IO_3^-$).

7.
(1) $C_6H_{11}O_7^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = C_6H_{12}O_6 + H_2O$
en milieu basique IO_3^- est réduit en I^- donc on considère le couple IO_3^-/I^- :
(2) $IO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^- = I^- + 3\ H_2O$

(2) – 3 × (1) donne après simplification :
$IO_3^- + 3\ C_6H_{12}O_6 = I^- + 3\ C_6H_{11}O_7^- + 3\ H^+$

Le milieu étant basique, on ajoute « $3\ OH^-$ » pour obtenir après simplification le bilan :
$\mathbf{IO_3^- + 3\ C_6H_{12}O_6 + 3\ OH^- = I^- + 3\ C_6H_{11}O_7^- + 3\ H_2O}$

8.
Il reste des ions IO_3^- ($C_6H_{12}O_6$ est en défaut) et il y a eu formation de I^-.
En acidifiant le milieu, **le diagramme E-pH montre que IO_3^- et I^- ne peuvent pas coexister en milieu acide** car ils n'ont pas de frontière commune.

Il se produit donc l'inverse de la réaction vue en **5.** mais en milieu acide :
$\mathbf{IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- = 3\ I_2 + 3\ H_2O}$

C'est une réaction de **médiamutation**.

9.
(1) $I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$
(2) $S_4O_6^{2-} + 2\ e^- = 2\ S_2O_3^{2-}$
(1) – (2) donne
$\mathbf{I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}}$

10.
log K° = n/0,06 × (E°(Ox) – E°(Red)) avec n nombre d'électrons échangés
I_2 est l'oxydant, $S_2O_3^{2-}$ le réducteur

log K° = 2/0,06 × (E°(I_2/I^-) - E°($S_4O_6^{2-}$)/$S_2O_3^{2-}$))

log K° = 1/0,03 × (0,62 – 0,09)
log K° = 17,7
K° = $10^{+17,7}$

K° >> 10^3, la réaction de titrage peut être considérée comme totale.

11.
Initialement, $\mathbf{n_1 = c_1.V_1}$

12.
La quantité de diiode présente avant le titrage est celle qui est ensuite dosée par le thiosulfate.
$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$
A l'équivalence : $n_2 = n(S_2O_3^{2-})/2 = c_2.V_2/2$
$\mathbf{n_2 = c_2.V_2/2}$

13.
$n(IO_3^-)_{initial} = n(IO_3^-)_{restant} + n(IO_3^-)_{réagi}$

IO_3^- provient initialement de : $3\ I_2 + 3\ H_2O = IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^-$
$n(IO_3^-)_{initial} = n(I_2)_{initial}/3 = n_1/3$

IO_3^- restant est ensuite transformé en I_2 qui sera dosé par le thiosulfate.
$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- = 3\ I_2 + 3\ H_2O$
$n(IO_3^-)_{restant} = n(I_2)_{dosé}/3 = n_2/3$

IO_3^- ayant réagi avec le glucose est noté n_3 : $n(IO_3^-)_{réagi} = n_3$

il vient : $\mathbf{n_3 = (n_1 - n_2)/3}$

$IO_3^- + 3\ C_6H_{12}O_6 + 3\ OH^- = I^- + 3\ C_6H_{11}O_7^- + 3\ H_2O$
$n(IO_3^-)_{réagi} / 1 = n(C_6H_{12}O_6) / 3$
$n_3 = n_0/3$

soit $\mathbf{n_0 = n_1 - n_2}$

14.
$n_0 = n_1 - n_2$
$c_0.V_0 = c_1.V_1 - c_2.V_2/2$
$\mathbf{c_0 = (c_1.V_1 - c_2.V_2/2)/V_0}$

$c_0 = (0{,}0500 \times 20{,}0 - 0{,}100 \times 15{,}4 / 2) / 2{,}00$
$\mathbf{c_0 = 0{,}115\ mol{\cdot}L^{-1}}$

15.
$n(glucose) = c_0.V_0 = 0{,}115 \times 0{,}250$
$n(glucose) = 2{,}88.10^{-2}$ mol

$C_6H_{12}O_6$, $M = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180\ g{\cdot}mol^{-1}$
$m(glucose) = 2{,}88.10^{-2} \times 180$
m(glucose) = 5,18 g

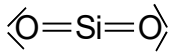
Cette valeur est à comparer à celle de l'étiquette m = 5,25 g.
L'écart relatif est de (5,25-5,18)/5,25 = 0,013 soit 1 %.
L'écart relatif est de l'ordre de 1 % donc les deux valeurs sont en accord.

Problème n°2 : Pile silicium-air (G2E 2019)

A1.
Si Z = 14
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

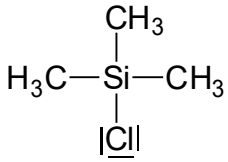
A2.
Un atome est dit hypervalent quand il réalise plus de 4 liaisons covalentes et donc qu'il s'entoure de plus de 8 électrons (il dépasse alors l'octet).
L'hypervalence est possible pour les éléments à partir de la 3ème ligne.

A3.
SiO_2 : nombre d'électrons de valence : $4 + 2 \times 6 = 16$



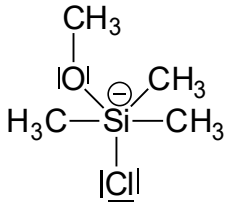
structure de type AX_2 donc **linéaire**

$(CH_3)_3SiCl$



structure de type AX_4 donc **tétraédrique**

$(CH_3)_3(Cl)(MeO)Si^-$



structure de type AX_5 donc **bipyramide trigonale**

Dans $(CH_3)_3(Cl)(MeO)Si^-$ l'atome central de silicium réalise 5 liaisons donc il est hypervalent.

B.
Il faut réaliser un **dosage par étalonnage par mesure de l'absorbance à 410 nm**.

Pour cela, il faut faire une droite d'étalonnage avec au minimum 4 points qui encadrent la valeur inconnue et avec un rapport 10 entre la plus faible et la plus élevée des concentrations. Il est donc nécessaire d'avoir au préalable un ordre de grandeur de la concentration en ions silicate.

On commence par faire la solution mère en ions silicate à C_0 mol·L^{-1}. Dans une fiole jaugée, on introduit la quantité voulue d'ions silicate, on ajoute un excès de molybdate d'ammonium afin que la totalité des ions silicate soit complexé, on ajoute aussi un acide (acide fort concentré ou solution tampon), on complète à l'eau.

On réalise des solutions filles par dilutions avec pipettes jaugées et fioles jaugées appropriées.

On mesure l'absorbance à 410 nm des solutions (en prenant l'eau comme blanc) et on construit la droite d'étalonnage.

On réalise enfin la solution inconnue en fiole jaugée (volume connue de la solution d'ions silicate par pipette jaugée, molybdate d'ammonium en excès, milieu acide). On mesure son absorbance, on en déduit la concentration de cette solution à l'aide de la droite d'étalonnage.

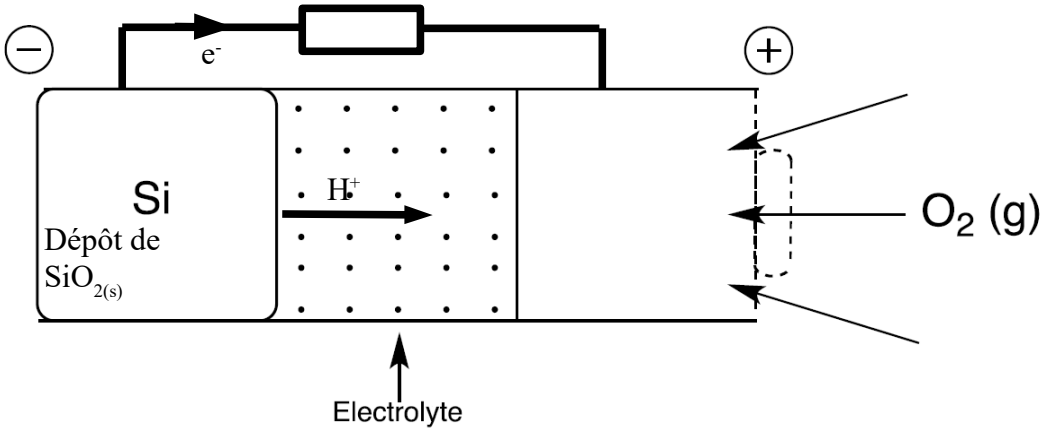
On tient enfin compte de la dilution réalisée pour faire la solution inconnue et on calcule la concentration en ions silicate.

C1.
électrode de gauche (**- anode, il se produit l'oxydation** de Si en SiO_2) :
$\mathbf{Si_{(s)} + 2\ H_2O = SiO_{2(s)} + 4\ H^+ + 4\ e^-}$

électrode de droite (+ **cathode il se produit la réduction** de O_2 en H_2O) :
$\mathbf{O_{2(g)} + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O}$

soit l'équation de réaction de la pile : $\mathbf{Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}}$

C2.
Dans l'hypothèse d'un électrolyte acide :



C3.
$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$
$\Delta_rH° = \Delta_fH°(SiO_{2(s)}) - \Delta_fH°(Si_{(s)}) - \Delta_fH°(O_{2(g)})$
$\Delta_fH°(Si_{(s)}) = \Delta_fH°(O_{2(g)}) = 0$ car $Si_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ sont dans leur état standard de référence

$\mathbf{\Delta_rH° = -911\ kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_rH° < 0$ donc la réaction est **exothermique**.

C4.
$U = E_+ - E_-$
avec :
$E_+ = E°(O_2/H_2O) + 0{,}06/4 \times \log (P(O_2).[H^+]^4)$
$E_- = E°(SiO_2/Si) + 0{,}06/4 \times \log([H^+]^4)$

$U = (E°(O_2/H_2O) + 0{,}06/4 \times \log (P(O_2).[H^+]^4)) - (E°(SiO_2/Si) + 0{,}06/4 \times \log([H^+]^4))$
$U = E°(O_2/H_2O) - E°(SiO_2/Si) + 0{,}015 \times \log P(O_2)$

pour O_2 de l'air : $P(O_2) = 0,20$ bar
$U = 1,23 – (-0,86) + 0,015 \times \log 0,2$
U = 2,08 V

C5.
La réaction de dissolution est :
$\mathbf{SiO_{2(s)} + 2\ H_2O = Si(OH)_{4(aq)}}$

mol dans 1 L	$SiO_{2(s)}$ +	$2\ H_2O$ =	$Si(OH)_{4(aq)}$	$K_s = 10^{-2,7}$
EI	n		0	
EF	n-s		s	

$K_s = [Si(OH)_4] = s$
$s = 10^{-2,7}$
$\mathbf{s = 2,0.10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}}$

C6.
En tenant compte des équilibres acido-basiques, la solubilité s'exprime par :
$s = [Si(OH)_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]$

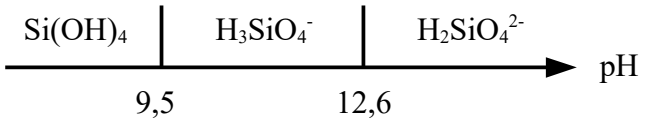
$K_1 = [H_3SiO_4^-].[H_3O^+]/[Si(OH)_4]$ $[H_3SiO_4^-] = K_1.[Si(OH)_4]/[H_3O^+]$
$K_2 = [H_2SiO_4^{2-}].[H_3O^+]/[H_3SiO_4^-]$ $[H_2SiO_4^{2-}] = K_2.[H_3SiO_4^-]/[H_3O^+]$

$s = [Si(OH)_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]$
$s = [Si(OH)_4] + K_1.[Si(OH)_4]/[H_3O^+] + K_2.[H_3SiO_4^-]/[H_3O^+]$
$s = [Si(OH)_4] + K_1.[Si(OH)_4]/[H_3O^+] + K_2.K_1.[Si(OH)_4]/[H_3O^+]^2$

or $K_s = [Si(OH)_4]$

$$\mathbf{s = K_s\left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2}\right)}$$

C7.
K_1 et K_2 correspondent à K_{a1} et K_{a2}.
Les frontières du domaine de prédominance sont à respectivement pK_{a1} et pK_{a2} (obtenues quand [acide] = [base]).
D'où le domaine de prédominance :



Cas a (pH = 1), la silice est majoritairement dissoute sous forme de $Si(OH)_4$.
Cas b (pH = 14), la silice est majoritairement dissoute sous forme de $H_2SiO_4^{2-}$.

C8.
$s = [Si(OH)_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]$

Cas a :
$s \approx [Si(OH)_4]$
soit $s = K_s$
$s = 2{,}0.10^{-3}$ mol·L^{-1}

Cas b :
$s \approx [H_2SiO_4^{2-}]$
$s = K_s.K_1.K_2/[H_3O^+]^2$
$s = (10^{-2,7} \times 10^{-9,5} \times 10^{-12,6}) / (10^{-14})^2 = 10^{+3,2}$
$s = 1{,}6.10^3$ mol·L^{-1}

C9.
Quand la pile fonctionne, il se produit $Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$.
$SiO_{2(s)}$ produit se dissout dans l'électrolyte sous forme de $Si(OH)_4$ (cas a) ou $H_2SiO_4^{2-}$ (cas b).
Quand l'électrolyte est saturé, c'est que s mol·L^{-1} de SiO_2 a été produit par la pile, soit s.V mol de SiO_2 formé (l'électrolyte a un volume V de 1 mL).

$Si_{(s)} + 2\ H_2O = SiO_{2(s)} + 4\ H^+ + 4\ e^-$
$n(SiO_2)/1 = n(e^-)/4$
$n(e^-) = 4.s.V$

or $Q = n(e^-).F = I.t$
$t = n(e^-).F/I$
$t = (4.s.V.F)/I$

cas a : $s = 2{,}0.10^{-3}$ mol·L^{-1}
$t_a = 5{,}1$ s

cas b : $s = 1{,}6.10^3$ mol·L^{-1}
$t_b = 4{,}1.106$ soit **$t_b = 47$ jours**

C10.
Le dépôt de $SiO_{2(s)}$ à la surface de l'électrode altère le fonctionnement de la pile.
Dans le cas d'un électrolyte acide (cas a), l'électrolyte est saturé très rapidement (en 5,1 s). Le dépôt de silice se forme donc très rapidement.

Il vaut donc mieux utiliser un électrolyte basique comme une solution de soude.

C11.
Comme le dépôt de SiO_2 est **uniforme** sur la surface de l'électrode, **il est bien lié à la saturation de l'électrolyte en silice.**

C12.
Sur la figure D, on remarque qu'après 350 s, la fem de la pile à surface plane chute pour être nulle après 400 s. Tandis que pour la pile à surface poreuse, la fem est quasi constante à 1,2 V pendant au moins 30 h.
C'est donc la pile à surface poreuse qui est la mieux adaptée.

Quand $SiO_{2(s)}$ se dépose sur la surface de $Si_{(s)}$ cela créé une couche isolante. Quand la surface est entièrement recouverte, la couche de SiO_2 empêche les électrons de passer, l'oxydation de Si n'est plus possible, la pile ne fonctionne plus.
Pour retarder ce phénomène, il faut augmenter la surface de silicium. Pour avoir un encombrement de l'électrode raisonnement, **il faut créer une surface de silicium poreuse de manière à augmenter la surface de l'électrode.**
Sur la figure C à gauche, on peut voir les pores à la surface de l'électrode. Sur la figure de droite, on peut voir que la surface n'est plus la même à cause des dépôts de SiO_2. On constate qu'il y a toujours la présence de pores donc que la surface de l'électrode n'est pas encore entièrement recouverte de SiO_2.

D1.
loi d'Arrhénius : $\mathbf{k = A.exp(-E_a/(RT))}$
avec :
A en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$
E_a en $J.mol^{-1}$
R en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T en K

D2.
On se place à pH fixé, ici 4.

T (°C)	40	60	85
1/T (K^{-1})	$3{,}19.10^{-3}$	$3{,}00.10^{-3}$	$2{,}79.10^{-3}$
log k	-15,5	-14,4	-13,5
k	$10^{-15,5}$	$10^{-14,4}$	$10^{-13,5}$
ln k	-35,7	-33,2	-31,1

$k = A.exp(-E_a/(RT))$
$\ln k = \ln A – Ea/R \times 1/T$
On trace ln k en fonction de 1/T.
On obtient une droite ($|r| = 0{,}997$) donc la loi d'Arrhénius est bien suivie.
Le coefficient directeur vaut $-E_a/R = -11443$ K
$\mathbf{E_a = 95{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}}$

E.
avantage
- durée de fonctionnement plus long

inconvénients
- électrolyte basique plus concentré donc risque de brûlures en cas de perçage
- électrolyte renouvelé en permanence ce qui impose un dispositif volumineux et donc non portatif

Correction Problème n°3 : Stockage de dihydrogène dans un alliage fer-titane

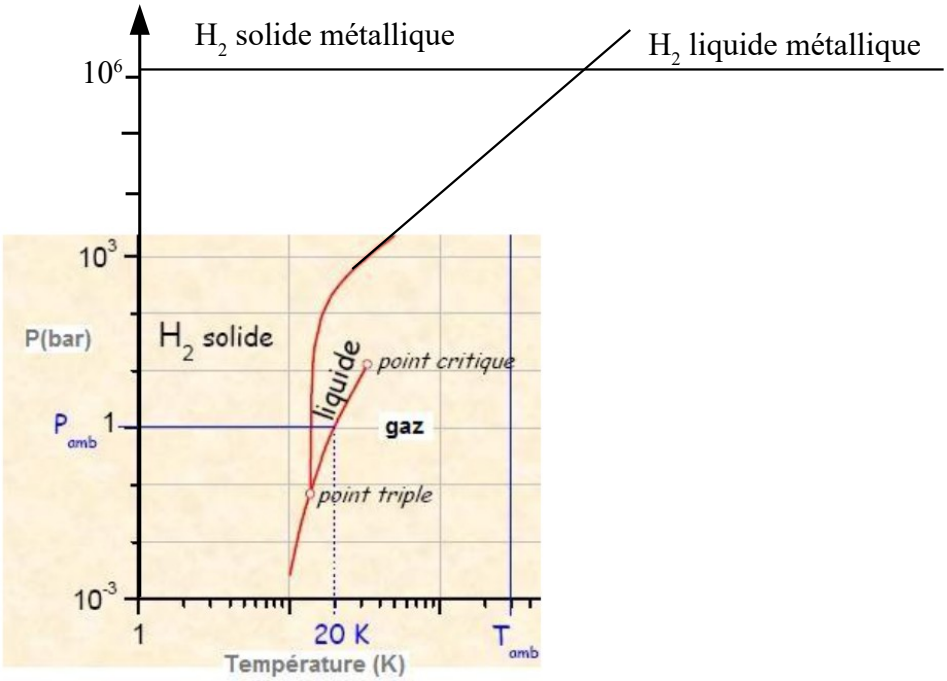
1.
Par lecture sur la courbe de fusion (solide/liquide) à P_{amb} = 1 bar, on estime la température de fusion à **15 K soit -258°C**.

2.
Sous 1 bar, le dihydrogène solide est **un cristal moléculaire** (assemblage de molécules de H_2).
Ce type de solide est **isolant électrique** et possède **une température de fusion peu élevée**.

3.
L'eau H_2O est aussi à l'état solide un cristal moléculaire.
Ce sont les **interactions de Van der Waals qui assurent la cohésion de H_2 solide** alors que ce sont **les liaisons hydrogènes qui assurent la cohésion de H_2O solide**.
Comme les liaisons H sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals (quelques dizaines de $kJ \cdot mol^{-1}$ contre quelques $kJ \cdot mol^{-1}$) la cohésion au sein de H_2O solide est plus importante donc il faut plus d'agitation thermique pour les casser les liaisons intermoléculaires, soit une température de fusion plus élevée.

4.
L'hydrogène de configuration $1s^1$ est dans la première colonne du tableau, celle des **alcalins**. On pourrait penser qu'il possède les mêmes propriétés physiques que ces éléments (Li, Na, K...) qui sont **tous des cristaux métalliques**.
Cependant, de par son électronégativité élevée, l'hydrogène se rapproche plus des éléments non métallique du bloc p (C, N, O) que des alcalins et réalise des liaisons covalentes.

5.
D'après le document 2, le dihydrogène devrait devenir métallique à de pressions de l'ordre de 1,5 à 3 mégabars.



6.
Soumis à des pressions de l'ordre du MPa, l'hydrogène voit **sa résistivité électrique diminuer d'un facteur 4.** Cela permet de penser que l'hydrogène a une autre variété allotropique à haute pression qui possède un **caractère métallique** (conductivité électrique élevée).

Cependant, cela ne représente pas une preuve absolue. Car soumis à de telles pressions, **l'hydrogène pourrait tout simplement s'ioniser** : $H \rightarrow H^+ + e^-$, les électrons ainsi produits seraient responsables de la conductivité sans qu'il existe une phase de dihydrogène solide métallique.

Les autres caractéristiques des métaux sont :
- **une forte conductivité thermique**
- **un pouvoir réflecteur**
- **une conductivité électrique qui diminue avec la température.**

Par ailleurs, le passage d'un solide moléculaire à un solide métallique s'accompagnerait de la disparition des liaisons covalentes, ce qui peut être étudié par spectroscopie infrarouge.

7.
Le système cubique centré du fer n'est pas un système compact.

En revanche, le titane cristallise selon un système hexagonal qui lui est compact.
Il est de type ABA (face inférieure A (z = 0), face supérieure A (z = c), face intermédiaire B (z = c/2).

Seul le titane cristallise dans un système compact (hexagonal) qui correspond à un empilement de type ABA.

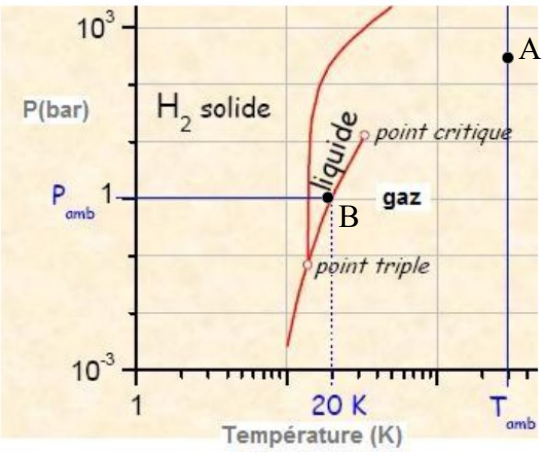
8.
<u>Pour le titane</u>
Il y a contact sur l'arête de la base : 2.R(Ti) = a.
soit **R(Ti) = 148 pm**

<u>Pour le fer</u>
Il y a contact sur la diagonale du cube : 4.R(Fe) = a'.√3.
soit **R(Fe) = 123 pm**

9.
Le fer et le titane sont dans le **même bloc** de la classification (bloc d).
L'écart relatif des rayons est de (148-123)/123 = 0,20 soit **20 %**, ce qui est assez important, mais pas suffisant pour réaliser un alliage d'insertion.
Fer et titane vont réaliser un alliage de substitution.

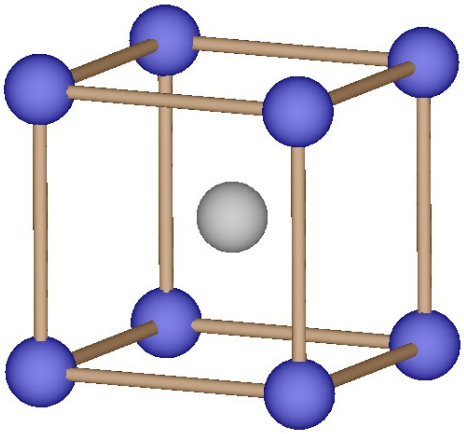
10.
D'après le document 3 :

- soit H_2 est stocké sous forme gazeuse à **haute pression** (200 bar) et température ambiante : point A
- soit H_2 est stocké sous forme liquide à **basse température** (20 K) et pression ambiante : point B



De telles conditions contraignantes sont néanmoins nécessaire **pour pouvoir stocker une grande quantité de H_2 dans un volume donné**.
Par rapport à des conditions de température et de pression usuelles, le stockage à 200 bar permet de stocker 200 fois plus de H_2 pour un volume donné, le stockage à basse température permet d'avoir du H_2 liquide beaucoup plus dense (là encore un facteur de quelques centaines).

11.
Fe aux sommets
Ti au centre



population en Fe : 8 × 1/8 = 1
population en Ti : 1 × 1 = 1
formule brute FeTi

sites octaédriques :
au milieu de chaque arête soit 12 × 1/4 = 3 sites T
au centre de chaque face soit 6 × 1/2 = 3 sites T
Il y a donc 6 sites octaédriques (3 + 3).

12.
Il faut voir quels atomes sont en contact : Ti/Ti, Fe/Fe ou Fe/Ti

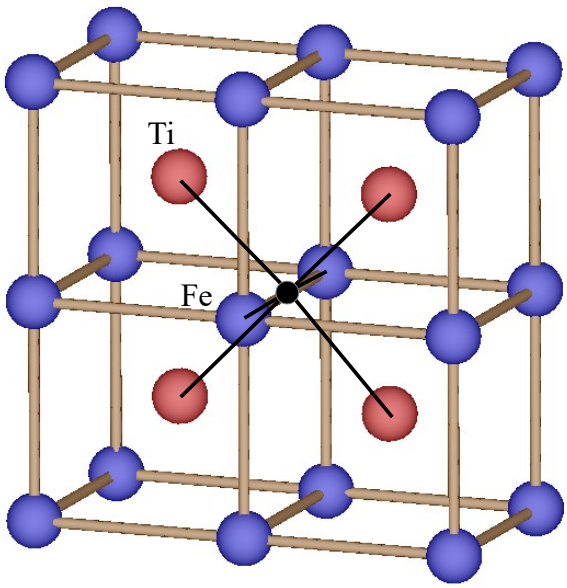
Cas d'un contact Ti/Ti (centre du cube/centre du cube)
2R(Ti) = a"
a" = 296 pm

Cas d'un contact Fe/Fe (sur l'arête du cube)
2R(Fe) = a"
a" = 246 pm

Cas d'un contact Fe/Ti (sur la demi-diagonale du cube)
R(Fe) + R(Ti) = a"√3/2
a" = 313 pm

Les atomes étant considérés comme des sphères dures et impénétrables, **il y a contact entre Fe et Ti afin que les atomes ne s'interpénètrent pas**.
a" = 313 pm

13.
<u>Cas d'un site octaédrique situé au milieu d'une arête.</u>



Octaèdre constitué par 4 Ti et 2 Fe

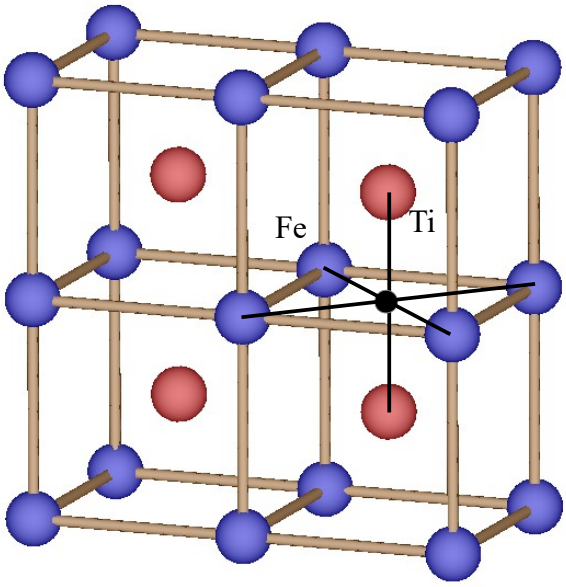
selon l'axe Fe/Fe
2.R(Fe) + 2.R(O) = a"
soit R(O) = 34 pm

selon l'axe Ti/Ti
2.R(Ti) + 2.R(O) = a"√2
soit R(O) = 73 pm

C'est donc sur l'axe Fe/Fe que la condition est la plus contraignante.

Au milieu d'une arête, le site octaédrique a une taille de 34 pm. Il y a 3 (= 12 × 1/4) sites octaédriques de ce type.

Cas d'un site octaédrique situé au centre d'une face.



Octaèdre constitué par 2 Ti et 4 Fe

selon l'axe Fe/Fe
2.R(Fe) + 2.R(O) = a"√2
soit R(O) = 98 pm

selon l'axe Ti/Ti
2.R(Ti) + 2.R(O) = a"
soit R(O) = 9 pm

C'est donc sur l'axe Ti/Ti que la condition est la plus contraignante.

Au centre d'une face, le site octaédrique a une taille de 9 pm. Il y a 3 (= 6 × 1/2) sites octaédriques de ce type.

14.
L'hydrogène (37 pm) ne peut s'insérer dans les sites des centres des faces qui font 9 pm sans déformer fortement la maille.
En revanche, il peut s'insérer dans les sites des milieux des arêtes (34 pm) moyennant une légère déformation de la structure. L'atome d'hydrogène est légèrement (10 %) plus gros que le site.

15.
Comme il y a 3 sites octaédriques, l'hydrure a pour formule brute **$FeTiH_3$**.

$$\rho = \frac{1\times M(Fe) + 1\times M(Ti) + 3\times M(H)}{N_A \times a''^3}$$

$\rho = 5780\ kg\cdot m^{-3}$
$\rho = 5{,}78\ g\cdot cm^{-3}$

16.
volume du « pain »
$V = \pi \times (40/2)^2 \times 3 = 3770\ cm^3$

masse du « pain »
$m = \rho \times V = 5{,}78 \times 3770 = 21790\ g = 21{,}8\ kg$

dans $FeTiH_3$, H représente 3/(55,8+47,9+3×1) = 0,028 de fraction massique
masse de H dans le « pain »
m(H) = 0,028 × 21,8 = 0,613 kg = 613 g

D'après le document 3, 300 kg d'hydrogène délivre 10 MW.h donc 613 g délivre :
$10.10^6 / (300.10^3) \times 613 = 20433$ W.h

Le « pain » du document 3 délivre 20 kW.h.

17.
Il faut stocker m(H) = 613 g sous forme de H_2 gazeux à P = 200 bar et T = 25°C = 298 K.

n(H) = m(H)/M(H) = 613 / 1 = 613 mol
$n(H_2)$ = 307 mol

Dans le cas du modèle du gaz parfait : $P.V = n(H_2).R.T$
soit $V = (307 \times 8{,}31 \times 298) /(200 \times 1.10^5) = 0{,}038\ m^3$

Le réservoir ferait V = 38 L.

En comparaison, le « pain » occupe une volume de 3770 cm^3 soit 3,77 L.

Pour une même quantité d'énergie stockée, le « pain » occupe un volume 10 fois plus faible, mais aussi nécessite une pression et une température ambiante !

Correction Problème n°4 : L'iodure d'argent

1.
Ag, Z = 47
configuration électronique : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^9$
L'argent est donc sur la 5ème ligne (5s) et la 11ème colonne ($5s^2\ 4d^9$).

I, Z = 53
configuration électronique : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$
L'iode est donc sur la 5ème ligne (5s) et la 17ème colonne ($5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$).

L'électronégativité augmente de gauche à droite sur une ligne, donc **l'iode est plus électronégatif que l'argent.**

2.
Dans l'hypothèse d'une liaison ionique, il y a contact entre les anions I^- et les cations Ag^+.
Le contact a lieu sur la demi-diagonale d'un petit cube d'arête a/2 (I^- est dans un site tétraédrique du réseau hôte de Ag^+).

$$R(Ag^+)+R(I^-)=\frac{1}{2}\times\frac{a}{2}\sqrt{3}$$

soit $a=\frac{4}{\sqrt{3}}(R(Ag^+)+R(I^-))$

a = 730 pm

population en Ag^+ : 8 × 1/8 + 6 × 1/2 = 4
population en I^- : 4 × 1 = 4

masse volumique : $\rho=\frac{4\times M(Ag^+)+4\times M(I^-)}{N_A\times a^3}$

$\rho = 4014\ kg\cdot m^{-3}$
$\rho = 4{,}01\ g\cdot cm^{-3}$

L'écart relatif est de (5,67-4,01)/4,01 = 0,29 soit **29 %**.
C'est un écart très important, cela signifie que **l'hypothèse d'une liaison ionique n'est pas correcte**.

En effet, dans le cas d'une liaison ionique, la valeur théorique de la masse volumique est sous-estimée ce qui est la conséquence d'une sur-estimation du paramètre de maille. Le paramètre de maille réel est donc plus petit que 730 pm ce qui signifie que la liaison Ag-I réelle est plus courte que la liaison ionique. **Cette liaison a donc un caractère covalent** (les nuages électroniques s'interpénètrent ce qui rend la liaison plus courte). Cela est cohérent avec le fait que Ag et I étant proches dans la classification ont aussi des électronégativités proches, donc liaison Ag-I peut posséder un caractère covalent.

4.
En cas de contact I^-/I^-, celui-ci a lieu sur la diagonale du cube :

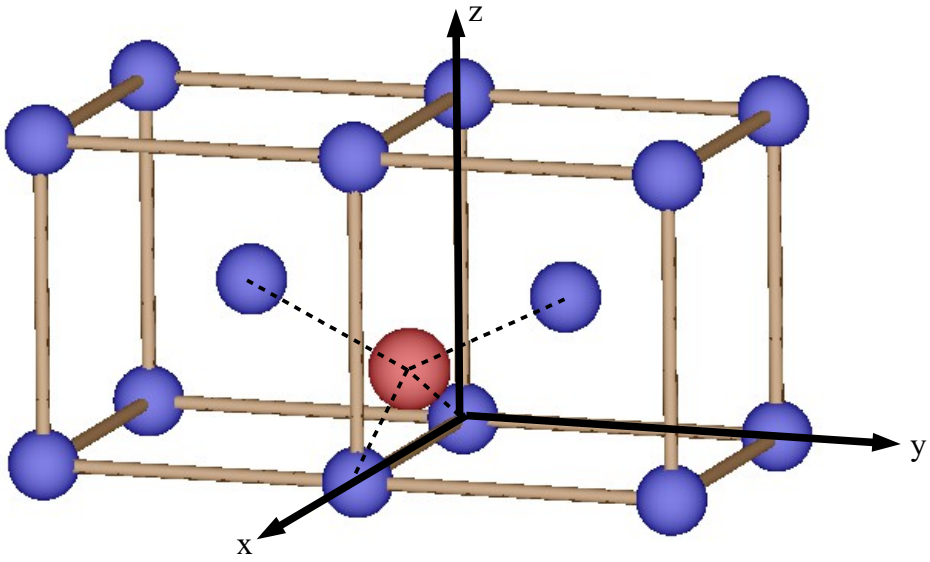
$$d(I^-/I^-)=\frac{a_\alpha\sqrt{3}}{2}$$

$d(I^-/I^-)$ = 436 pm

or $R(I^-)+R(I^-)$ = 432 pm

On a bien $R(I^-)+R(I^-) < d(I^-/I^-)$ donc les deux ions I^- ne sont pas en contact.

5.



6.
site T : (½ ; 0 ; ¼)
I^- (0 ; ; 0 ; 0)

$$R(T) + R(I^-) = \sqrt{(1/2-0)^2 + (0-0)^2 + (1/4-0)^2} \times a_\alpha$$

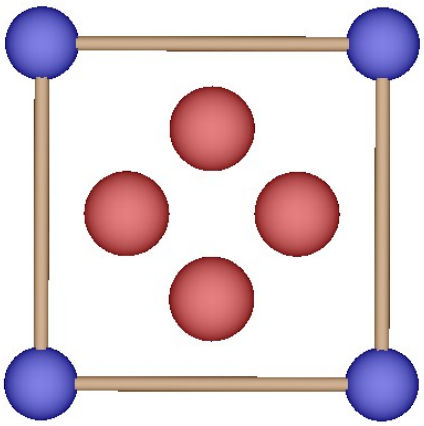
$$R(T) + R(I^-) = \sqrt{\frac{5}{16}} \times a_\alpha = 282 \text{ pm}$$

soit R(T) = 282 – 216 = 66 pm

R(T) = 66 pm

R(Ag^+) = 100 pm ce qui est bien plus grand que R(T).
Là encore, cela confirme que le modèle ionique n'est pas correct. Les ions s'interpénètrent à cause du caractère covalent de la liaison Ag-I.

7.
Il y a 4 sites T sur chaque face, mais qui ne comptent que pour moitié dans la maille ce qui fait 2 sites T en propre à la maille par face, soit 2 × 6 = 12 sites T en propre à la maille.



Population en I^- : 8 × 1/8 + 1 × 1 = 2
Pour respecter l'électroneutralité, il faut 2 Ag^+ par maille.

Il y a 2 sites T occupés par Ag^+ sur 12 soit 1/6 = 17 % et donc 83 % des sites T libres !

Les ions Ag^+ peuvent donc facilement passer d'un site T à un autre (car les sites T sont peu occupés) sous l'effet d'un champ électrique. Cela permet d'expliquer la forte conductivité électrique de AgI par mobilité des ions Ag^+.