
DM N°2
Cristallographie & Diagrammes E-pH



Lycée LANGEVIN - WALLON

15 septembre 2021

À lire attentivement... .

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numérotter les questions.

Les étudiants sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées. En particulier, tout résultat NON ENCADRÉ ne donnera pas lieu à attribution de points.

Toute application numérique NE COMPORTANT PAS D'UNITÉ ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 5 pages numérotées 1/5, 2/5, ... 5/5. Le sujet comporte :

- 2 exercices d'annales de chimie.

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.

LE PHOTO-COPILLAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

Si au cours de la rédaction, un étudiant repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

1

2018 CCP TSI Physique Chimie

1.1 Le stockage de l'électricité

1.1.1 Définition du cahier des charges

On estime à 20 kW la puissance nécessaire pour faire rouler une voiture sur route plate par vent nul. On souhaite comparer différents moyens permettant d'utiliser cette voiture pendant une heure.

Voici quelques données techniques :

- énergie massique du carburant sans plomb 98 : $W_1 = 12,3 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- constante des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- pression ambiante : $P_0 = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- température ambiante : $\theta_0 = 25^\circ\text{C}$;
- masse molaire de l'hydrogène H : $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'énergie nécessaire pour assurer ce trajet d'une heure en watt.heures (W · h) puis en joules.
2. Calculer la masse m_1 de carburant sans plomb 98 nécessaire.

En menant le même raisonnement, on peut prouver qu'il faudrait installer une batterie lithium-ion pesant $m_2 = 160 \text{ kg}$ ou stocker $m_3 = 0,600 \text{ kg}$ de dihydrogène pour alimenter une pile à combustible.

3. Le dihydrogène étant considéré comme un gaz parfait, quel volume occuperait une telle quantité de dihydrogène s'il était stocké à pression et température ambiantes ?
4. Dans le but d'assurer l'autonomie des voitures dans un avenir proche :
 - à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des batteries ?
 - à quelle condition peut-on envisager de remplacer les carburants fossiles par des piles à combustible ?

1.1.2 Problématique du stockage

Pour pallier le problème identifié en partie 1.1.1, des études s'intéressent à l'acide méthanoïque comme carburant potentiel pour des piles à combustible. L'acide méthanoïque de formule HCOOH est naturellement sécrété par des fourmis, d'où son nom usuel d'acide formique.

On donne les masses molaires M , les numéros atomiques Z et les nombres de masse A des atomes suivants :

- Pour l'hydrogène H : $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Z_H = 1$, $A_H = 1$;
- Pour l'oxygène O : $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Z_O = 8$, $A_O = 16$;
- Pour le carbone C : $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Z_C = 6$, $A_C = 12$.

5. Donner la représentation de LEWIS de l'acide méthanoïque en précisant les règles utilisées.

Pour une solution aqueuse d'acide formique de concentration initiale $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la mesure du pH à l'équilibre donne $\text{pH} = 2,9$.

6. D'après ces données, l'acide formique est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier précisément votre réponse.

Dans la suite de cette partie, le candidat pourra se référer au document 4, d'après le communiqué de presse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010.

Document 4 – De l'acide formique au dihydrogène :

Le dihydrogène est souvent désigné comme le futur remplaçant des carburants fossiles. Il est facilement produit à partir d'énergie électrique. Écologique et performant, il n'en présente pas moins de nombreux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans d'encombrantes bouteilles pressurisées, autant d'obstacles à son utilisation, que les scientifiques de l'EPFL et leurs confrères du Leibniz-Institut für Katalyse ont levés, en stockant le dihydrogène sous la forme d'acide formique. Grâce à un catalyseur et au CO₂ présent dans l'atmosphère, les scientifiques ont transformé le dihydrogène en acide formique.

Plutôt qu'une lourde bouteille de fonte remplie de dihydrogène sous pression, ils obtiennent ainsi une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Une solution pour accumuler l'énergie des sources renouvelables comme le solaire ou l'éolien, ou alimenter la voiture de demain. En novembre 2010, seconde étape. Les laboratoires sont parvenus à provoquer le phénomène inverse : par le biais d'une catalyse, l'acide formique retourne de manière totale à l'état de CO₂ et de dihydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un prototype fonctionnel, peu encombrant et d'une puissance de deux kilowatts est d'ores et déjà au point. [...] Autre avantage par rapport au stockage conventionnel, le procédé permet de stocker presque le double d'énergie à volume égal. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 g de dihydrogène contre à peine 28 g pour un même volume de dihydrogène pur pressurisé à 350 bar.

On donne :

- densité de l'acide formique par rapport à l'eau : $d = 1,22$;
- masse volumique de l'eau liquide : $\mu_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

7. Donner deux avantages que revêt l'utilisation de l'acide formique en tant que combustible plutôt que le dihydrogène.
8. Établir l'équation chimique permettant de créer du dihydrogène à partir de l'acide formique.
9. En déduire que l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 g de dihydrogène » est vérifiée.
10. Le projet de recherche envisage de réduire dans un premier temps le dioxyde de carbone en acide formique grâce à l'énergie électrique fournie par des panneaux solaires, puis dans un second temps d'utiliser une pile à combustible à acide formique pour obtenir de l'électricité. Commenter l'intérêt de chacune de ces deux opérations.

1.1.3 Chimie du stockage

le diagramme potentiel-pH présenté en figure 1.1 positionne les domaines de prédominance des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO₂, l'acide formique HCOOH et enfin l'ion méthanoate HCOO⁻. En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau. On prendra à une température de 298 K : $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$.

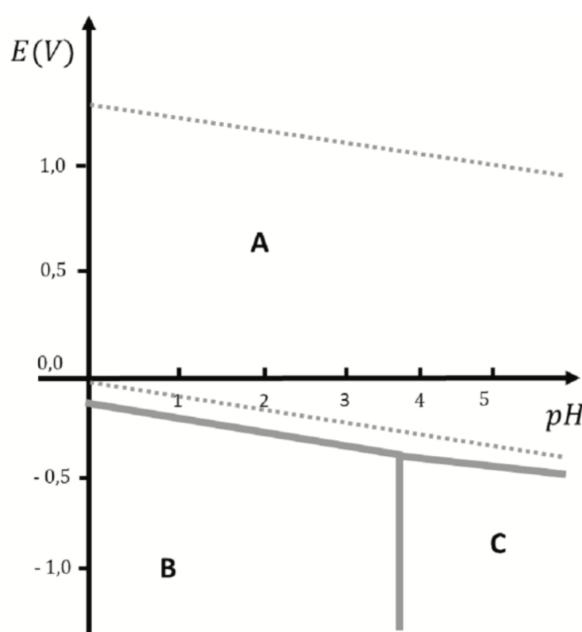


Fig. 1.1 – Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration en espèce dissoute : $C_t = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- pression partielle des gaz : $P_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$.

11. Affecter les espèces dans les domaines repérés A, B et C en détaillant votre raisonnement.
12. Déterminer le pK_a du couple acide base $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$. Justifier votre réponse.
13. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces A et B.
14. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de $\text{pH} = 2,9$?

Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5^e ligne et 2^e colonne de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18).

On trouve le strontium dans des minérais comme la strontianite, $\text{SrCO}_3(\text{s})$, mais également sous forme soluble dans l'eau de mer. S. RINGER a montré, il y a plus de cent ans, que le strontium se substituait au calcium dans les os et provoquait des troubles osseux.

Des chercheurs ont récemment utilisé l'isotope 90 du strontium, comme source d'énergie dans une pile.

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

2.1 Structure électronique

15. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de strontium ? Quelle est la configuration électronique attendue pour l'élément situé juste au-dessus du strontium dans la classification périodique ? Pourquoi le strontium peut-il se substituer au calcium dans les os ?
16. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions Sr^{2+} . Expliquer.
17. La strontianite est la forme naturelle du carbonate de strontium SrCO_3 . Donner un schéma de LEWIS de l'ion carbonate.

2.2 Cristallographie

Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations Sr^{2+} occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

18. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?
19. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.
20. Le paramètre de maille vaut $a = 576 \text{ pm}$, le rayon ionique de l'anion fluorure, $R = 132 \text{ pm}$. Déterminer la valeur r du rayon ionique de l'ion strontium.

Donnée à 298 K

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39 ;
- Constante de NERNST : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$;
- Équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$: $K^\circ = 0,024$;
- $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- Constantes d'acidité : $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$;
- Produits ioniques de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.