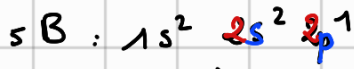


Q23

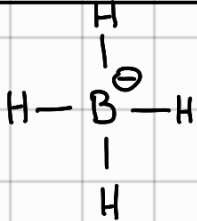


OA de valence : $n = 2$ (nbre quantique principal)

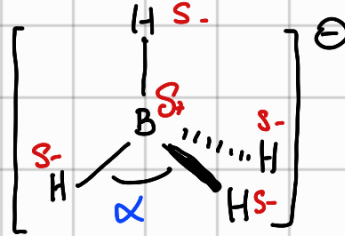
$2s \Rightarrow l = 0$

$2p \Rightarrow l = 1$] nbre quantiques secondaires

Q24



VSEPR
AX₄

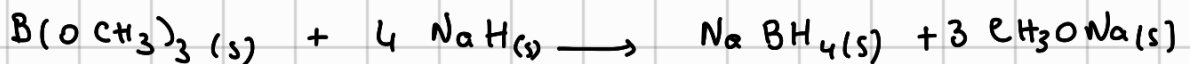


$\alpha = 109^{\circ}28'$

Donc : $\chi(B) = 2,04 < \chi(H) = 2,20 \Rightarrow \text{B}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$

Ainsi les liaisons B-H sont a priori polarisées vers $\text{H}^{\delta-}$. Or $\text{H}^{\ominus}$ est l'ion hydruure d'où le nom de cette espèce, $\text{H}^{\ominus}$ préfigurant $\text{H}^{\ominus}$.

Q25



des réactions entre solides sont toujours très lentes car les zones de contact entre grains et solides sont infimes.

Dans la réaction (1) l'un des réactants est gazeux, qui peut pénétrer au plus profond des grains du solide $\text{CH}_3\text{ONa}(s)$, peu peu qu'il ait été travaillé en poudre. La réaction sera donc + rapide.

Q26

$r = N - Y$ où N est le nbre de paramètres intensifs.

Y le nbre de relations qui le lient.

Chaque solide étant pur dans sa phase, le gaz B_2H_6 étant le seul gaz, chaque fraction molaire de réactants vaut 1.

$\Rightarrow N : T, P.$

$Y : \text{À l'équilibre, } K^{\circ}(T) = Q = \frac{P^{\circ 2}}{p^2} \Rightarrow Y = 1$ } $\boxed{r = 1}$

Donc on peut choisir de fixer T et l'équilibre fixera la pression d'équilibre : $P_{eq} = f(T)$.

On peut choisir de fixer P , et l'équilibre se réalisera à une température unique : $T_{eq} = f(P)$.

Industriellement, on pourra choisir de fixer T et P de sorte que l'on crée une situation où l'équilibre ne pourra être atteint
 $\Rightarrow$ conditions pour une réaction TOTALE ($L = -1$).

Q27 $S^\circ_{(s)} < S^\circ_{li} < S^\circ_{gaz}$.

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ(1) \approx 3S^\circ_{(s)} + S^\circ_{(s)} - 3S^\circ_{(s)} - 2S^\circ_{(gaz)}$$

$\uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow$
 $NaBH_4(s) \quad B(OCH_3)_3(s) \quad CH_3ONa(s) \quad B_2H_6(g)$

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ(1) \approx \cancel{S^\circ_{(s)}} - 2S^\circ_{(gaz)} \approx -2S^\circ_{(gaz)} < 0.$$

négligeable

OPTIMISATION • la réaction (1) est exothermique (donnée dans le descriptif de l'introduction). $\Rightarrow \Delta_r H^\circ < 0$

$$\text{Or } \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

$K^\circ(T)$ est donc une fonction décroissante de T : il faut donc travailler à Température faible pour que $K^\circ(T)$ soit le + grand possible $\Rightarrow$ l'avancement à l'équilibre optimisé

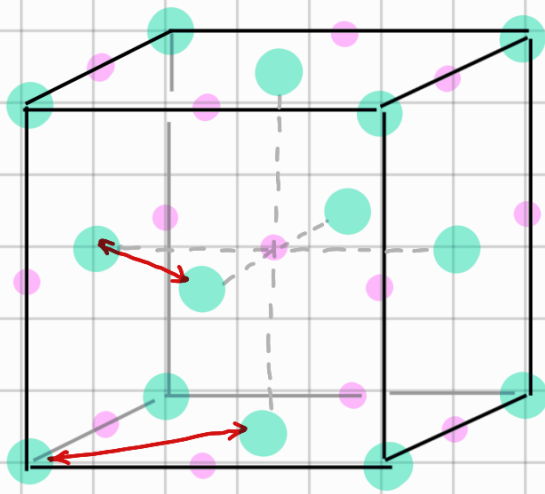
$$\bullet \quad Q = \frac{P^{o2}}{P^2} \Rightarrow \begin{matrix} \text{Si } P \nearrow & Q \searrow \\ \text{Si } P \searrow & Q \nearrow \end{matrix}$$

$$\text{À l'équilibre } \Delta_r G = 0 = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)} \Rightarrow \begin{matrix} \text{Si } P \nearrow & \Rightarrow \Delta_r G < 0 \\ \text{Si } P \searrow & \Rightarrow \Delta_r G > 0 \end{matrix}$$

Or le second principe $\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$ si $\Delta_r G < 0$.

$\Rightarrow$ Il faut travailler à P élevé pour optimiser le R)

Q28



anions BH_4^-
cations Na^+

$$\longleftrightarrow \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

La distance disponible pour 2 anions les plus proches, $f(a) > 2r^-$
 $f(a)$ ici vaut $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ (voir schéma ci-dessus $\longleftrightarrow$)

Donc $\frac{a\sqrt{2}}{2} > 2r^-$ or $a = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{fourni}}}{0,610 \text{ nm}} \Rightarrow r^- < \frac{0,610 \times \sqrt{2}}{4}$

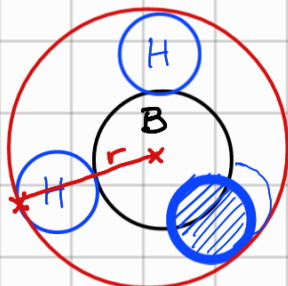
$$\Rightarrow r^- < 0,216 \text{ nm}$$

Q29 Voir sur le schéma Q28.

La relation de contact cation/anion conduit donne le paramètre a :
 $a = 2r^+ + 2r^-$ (le long d'une arête par exemple).

$\begin{matrix} \nearrow 0,610 \\ \uparrow 0,1 \\ \text{(donnée)} \end{matrix} \Rightarrow r^- = \frac{0,610 - 0,2}{2} = 0,205 \text{ nm}$

Q30 Si l'on admet, compte tenu de la structure tétraédrique de BH_4^- , que le rayon de l'anion BH_4^- est celui de la sphère contenant le tétraèdre :



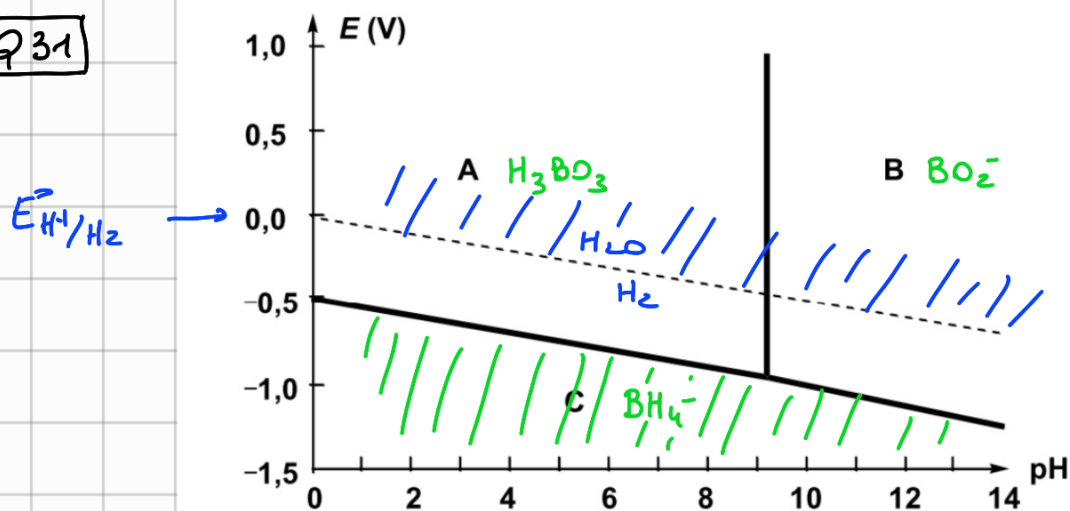
$$\Rightarrow r_{\text{BH}_4^-} = r_B + 2r_H$$

Hyp covalente $0,08 + 2 \times 0,04 = 0,160 \text{ nm}$

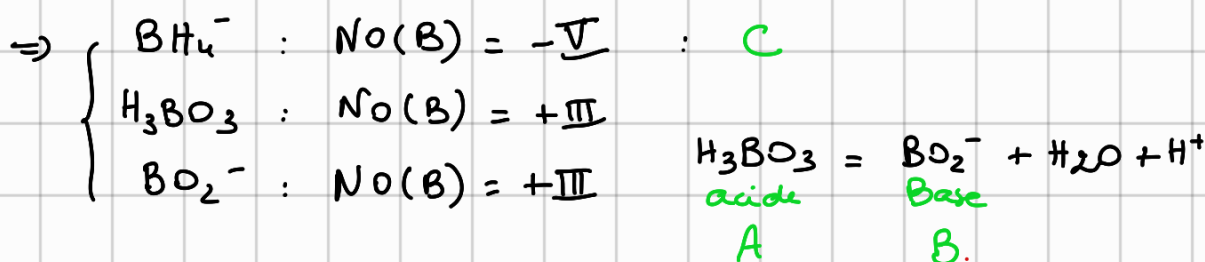
Hyp ionique $0,030 + 2 \times 0,160 = 0,350 \text{ nm}$

Le rayon réel $r = 0,205 \text{ nm}$ est intermédiaire $\Leftrightarrow$ liaison ionique partiellement covalente, ou liaison covalente très polarisée.

Q31

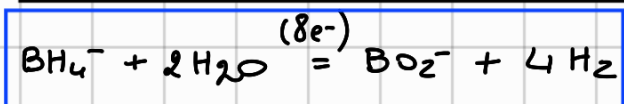
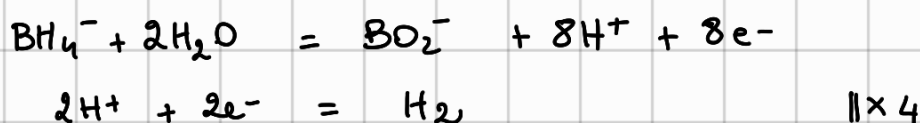


Pour calculer les NO, gardons le formalisme usuel : $\text{NO}(\text{H}) = +\text{I}$
 $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$



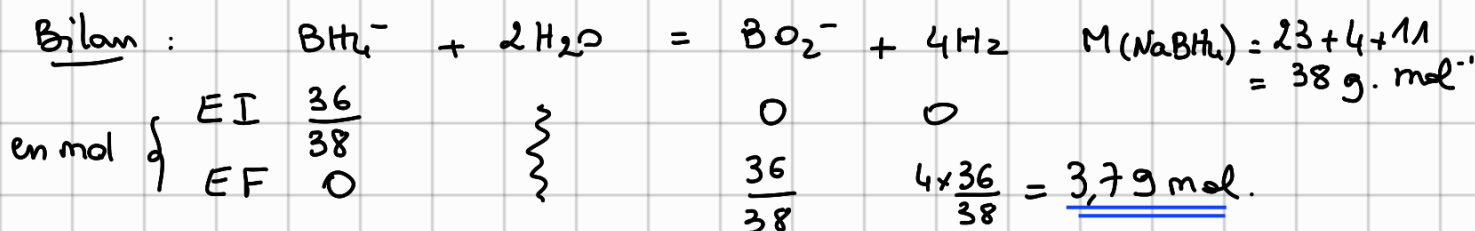
Le diagramme complet montre que BH_4^- RÉDUCTEUR a un domaine disjoint avec le domaine de l'eau OXYDANTE, à tous pH.

Q32



On remarque que le bilan ne fait pas apparaître H^+ ou OH^- .

$$K^{\circ}(\text{T}) = 10^{\frac{8}{906} (\bar{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \bar{E}_{\text{BO}_2^-/\text{BH}_4^-}^{\circ})} = 10^{+54,7} \text{ total.}$$



Capacité de stockage = $C = \frac{3,79 \times 2}{100 + 36} = 0,056$ Soit 5,6 %

masse solution + NaBH₄ → m_{H₂} libéré

Q43 Une électrolyse est un processus redox forcé, dont l'énergie est fournie par un générateur, nécessaire pour réaliser la transformation non spontanée voulue.



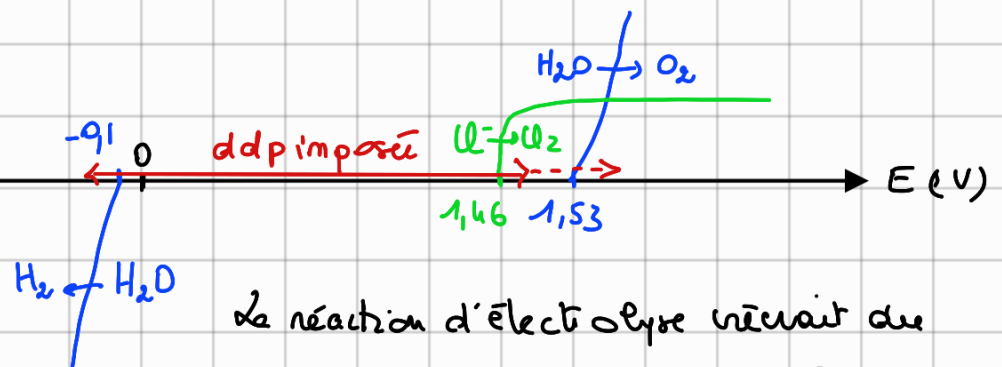
La polarité choisie du générateur impose :

- 1) le sens de circulation des e^-
- 2) les $1/2$ réactions aux électrodes (oxydation/réduction)
- 3) la dénomination des électrodes (anode/cathode)
- 4) les ions $\ominus$ circulent en "boucle" avec les e^-
les ions $\oplus$ ——— en sens inverse

Q44 Pas d'eau déionisée, car il faut des ions en solution pour permettre de fermer le circuit grâce à la circulation des ions en solution.

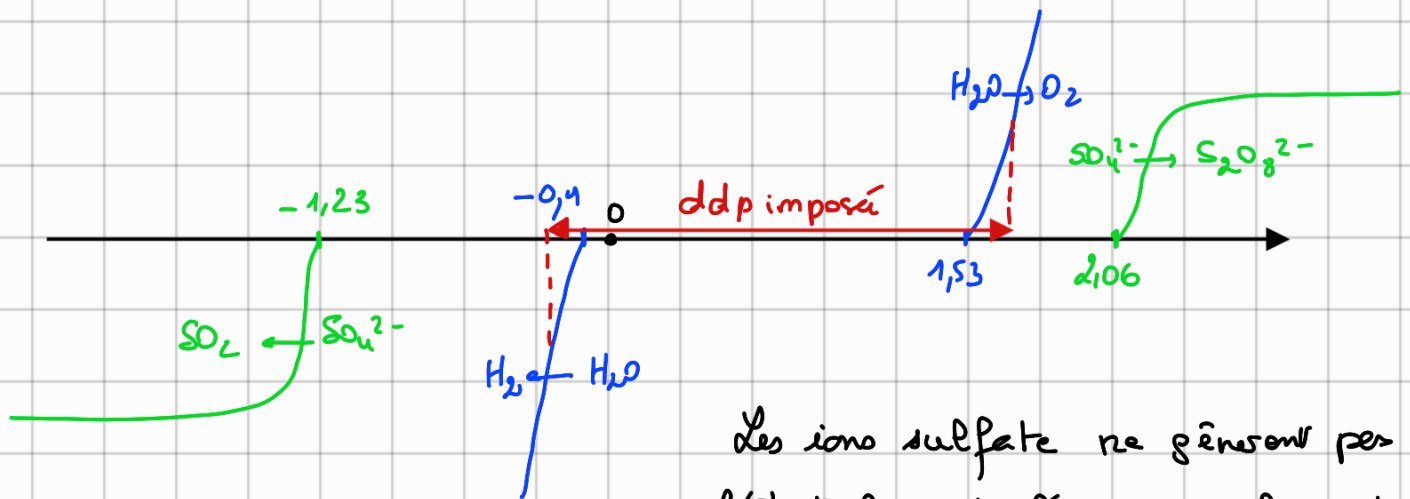
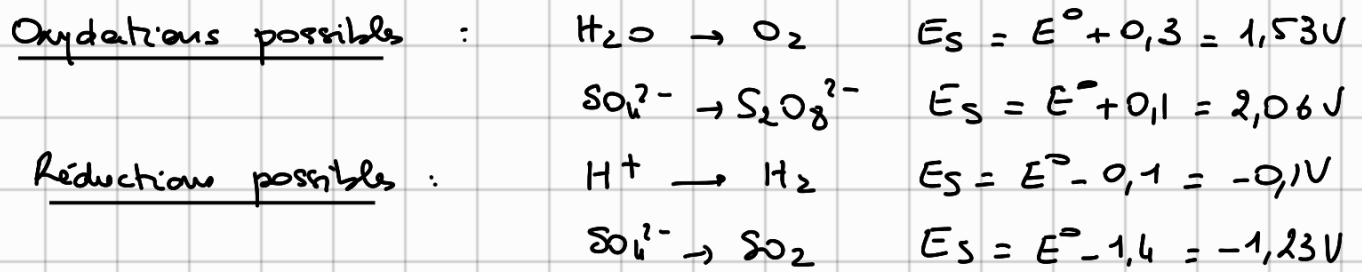
Etude de l'électrolyse en milieu $H^+ + Cl^-$

Oxydations possibles : $H_2O \rightarrow O_2$ $E_S = E^\circ + 0,3 = 1,53V$
 $Cl^- \rightarrow Cl_2$ $E_S = E^\circ + 0,1 = 1,46V$
 Réductions possibles : $H^+ \rightarrow H_2$ $E_S = E^\circ - 0,1 = -0,1V$.



La réaction d'électrolyse nécessitant du dichlore aussi à l'anode, mélangé à O_2 en augmentant encore le ddp.

Etude de l'électrolyse en milieu $H^+ + SO_4^{2-}$



Donc meilleur choix :

Solution de H_2SO_4

Les ions sulfate ne gênent pas l'électrolyse de l'eau, car les courbes sont déportées au delà de E_{seuil} nécessaires pour $\rightarrow H_2$ et $\rightarrow O_2$, dont les courbes sont de moins de solvant.

