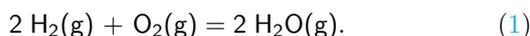


## 1. Utilisation du dihydrogène dans un moteur à combustion



### Q 1 – Enthalpie standard de la réaction

• Par définition l'enthalpie standard de formation de l'espèce physico-chimique  $X(\varphi)$  est la réaction où  $X(\varphi)$  est le seul produit avec le nombre stœchiométrique +1 et les réactifs sont constitués de tous les éléments constitutants  $X$  dans leur **état standard de référence**. Or l'état de référence des éléments hydrogène et oxygène sont respectivement  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ , quelle que soit la température. Ainsi la réaction de formation de  $\text{H}_2(\text{g})$  s'écrit  $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , dont l'enthalpie standard de réaction est nulle. *Idem* pour  $\text{O}_2(\text{g})$ .

- En appliquant la relation de HESS :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \\ &= 2 \times (-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= -483,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -483,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

### Q 2 – Élévation de température

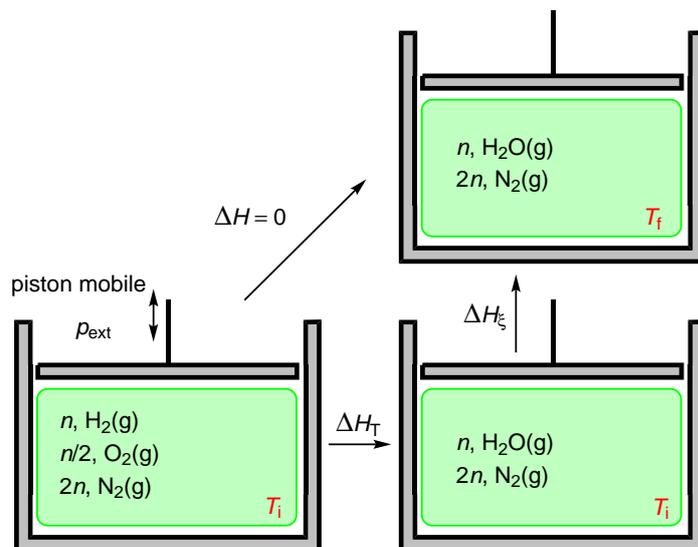
• La transformation est réalisée en condition **isobare** :  $\Delta H = Q$ .

- La transformation est **adiabatique** :  $Q = 0$ .
- Ainsi la transformation est isenthalpique :  $\Delta H = 0$ .
- L'enthalpie est une **fonction d'état** :  $\Delta H = \Delta H_T + \Delta H_\xi$  où

—  $\Delta H_T$  est la variation d'enthalpie du système lors de la transformation chimique réalisée en conditions isotherme et isobare à la température initiale  $T_i$  ;

—  $\Delta H_\xi$  est la variation d'enthalpie du système lors de l'élévation de température à l'issue de la transformation chimique isotherme.

- La transformation fictive considérée peut être schématisée par :



- Pour la transformation chimique isotherme totale (donc d'avancement maximal  $n/2$ ) :

$$\Delta H_T = \Delta \xi \times \Delta_r H^\circ = \frac{n}{2} \times \Delta_r H^\circ.$$

- Pour l'élévation de température des produits :

$$\Delta H_\xi = (n \times C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2n \times C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g}))) \times \Delta T.$$

La relation  $\Delta H_T + \Delta H_\xi = 0$  conduit ainsi à :

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g}))}.$$

- Numériquement :

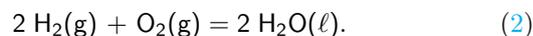
$$\begin{aligned} \Delta T &= -\frac{-483,6 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(2 \times 33,6 + 4 \times 29,1) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= 2\,633,99 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta T = 2,63 \times 10^3 \text{ K}.$$

La température calculée dans ce modèle est assez élevée. Les améliorations du modèle sont :

- tenir compte du fait que les capacités thermiques des espèces chimiques dépendent de la température ;
- tenir compte du fait qu'avec des températures élevées des réactions endothermiques parasites vont probablement avoir lieu ;
- tenir compte des fuites thermiques probables pour des telles différences de températures.

## 2. Utilisation du dihydrogène dans une pile à combustible



### Q 3 – Équations des réactions électrochimiques aux électrodes

- À l'anode se produit une oxydation :



- À la cathode se produit une réduction :



#### Q 4 – Tension à vide

Par définition, la tension à vide est  $E_{\text{vide}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ . La relation de NERNST permet d'établir :

$$\begin{aligned} E_{\text{cathode}} &= E_2^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \times \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}{p^\circ \times c^{\circ 4}} \right) \\ E_{\text{anode}} &= E_1^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \times \ln \left( \frac{p^\circ \times [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} \times c^{\circ 2}} \right) \\ &= E_1^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \times \ln \left( \frac{p^{\circ 2} \times [\text{H}^+]^4}{p_{\text{H}_2}^2 \times c^{\circ 4}} \right) \end{aligned}$$

$$E_{\text{vide}} = (E_2^\circ - E_1^\circ) + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \times \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2} \times p_{\text{H}_2}^2}{p^{\circ 3}} \right)$$

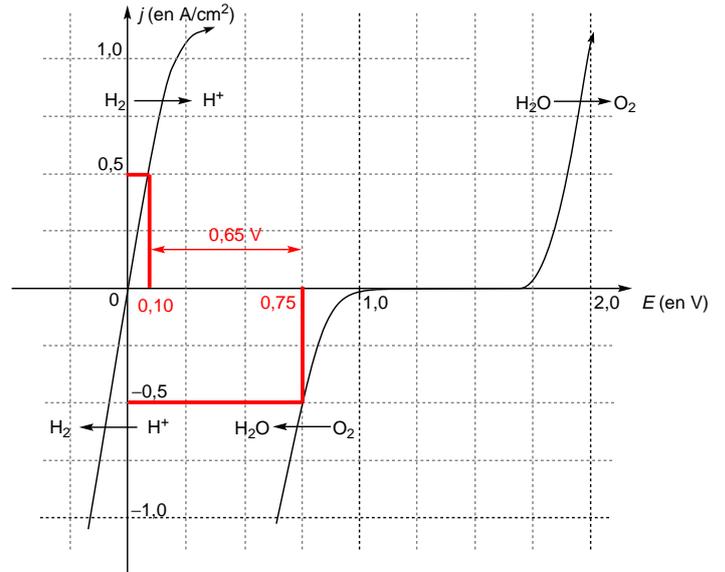
Numériquement :

$$\begin{aligned} E_{\text{vide}} &= (1,23 - 0) \text{ V} \\ &+ \frac{0,0591 \text{ V}}{4} \times \log \left( \frac{0,20 \times 1,00^2 \text{ bar}^3}{1,0 \text{ bar}^3} \right) \\ &= 1,2196 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{vide}} = 1,22 \text{ V}.$$

#### Q 5 – Tension délivrée par la pile

- Pur une pile en circuit fermée, l'intensité du courant électrique à l'anode est l'opposée de l'intensité à la cathode (par convention de signe). En l'absence d'information, il est supposé que les surfaces des deux électrodes sont identiques, donc :  $j_a = -j_c$ .
- Le potentiel de l'anode se lit comme étant l'abscisse sur la courbe d'oxydation du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (soit  $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}^+$ ) pour l'ordonnée  $j = 500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , soit  $E_a = 0,10 \text{ V}$ .
- Le potentiel de la cathode se lit comme étant l'abscisse sur la courbe de réduction du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (soit  $\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) pour l'ordonnée  $j = -500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , soit  $E_c = 0,75 \text{ V}$ .



$$u_p = E_c - E_a = (0,75 - 0,10) \text{ V} = 0,65 \text{ V}.$$

La valeur est très nettement inférieure à la tension à vide. Ceci est dû à :

- la valeur élevée de la densité surfacique de courant demandée ici,
- la valeur élevée (en valeur absolue) de la surtension cathodique seuil pour la réduction du dioxygène.

#### Q 6 – Capacité électrique par unité de masse

- La capacité électrique de la pile est la charge électrique que peut transférer la pile pour un avancement maximal de la réaction de fonctionnement de la pile. Pour un avancement  $\xi$ , la pile transfère une quantité d'électrons  $n_e = 4\xi$ . En notant  $n_{\text{H}_2}$  la quantité de dihydrogène transformé, l'avancement maximal est  $n_{\text{H}_2}/2$ . La charge transférée correspondante est donc  $q_p = 2e \times N_A \times n_{\text{H}_2}$ . La masse du dihydrogène transformé est  $m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times M_{\text{H}_2}$ .

$$Q_{p,m} = \frac{q_p}{m_{\text{H}_2}} = \frac{2\mathcal{F}}{M_{\text{H}_2}}.$$

Numériquement :

$$\begin{aligned} Q_{p,m} &= \frac{2 \times 96,5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 96,5 \text{ kC} \cdot \text{g}^{-1}. \end{aligned}$$

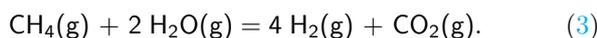
- La conversion s'écrit :

$$\begin{aligned} Q_{p,m} &= 96,5 \text{ kC} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= 9,65 \times 10^4 \text{ kC} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 9,65 \times 10^4 \text{ kA} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= \frac{9,65 \times 10^4 \text{ kA} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \\ &= 26,806 \text{ kA} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}. \end{aligned}$$

$$Q_{p,m} = 26,8 \text{ kA} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

La valeur est nettement plus grande que celle d'une batterie lithium-ion (268 fois plus grande). Ceci s'explique par la masse molaire élevée des espèces chimiques qui interviennent dans les autres types d'accumulateurs. Le résultat est toutefois à relativiser car il n'est pas tenu compte dans ce calcul des autres parties massives de la pile (notamment les espèces chimiques à la cathode) qui peuvent être plus importantes que dans d'autres piles.

### 3. Production de dihydrogène par vaporeformage



#### Q 7 – Entropie standard de réaction

- Par définition de l'entropie standard molaire absolue :

$$\Delta_r S_3^\circ = 4S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) + S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S_m^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Numériquement :

$$\Delta_r S_3^\circ = (4 \times 130,7 + 213,0 - 186,3 - 2 \times 188,8) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 171,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^\circ = 171,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

- $\Delta_r S_3^\circ > 0$ , ce qui était attendu car la somme des nombres stœchiométriques algébriques  $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = 4 + 1 - 1 - 2 = 2$  est positive : il de forme plus d'entités gazeuses qu'il n'en est consommé (ce qui est associé à une notion de désordre).

#### Q 8 – Analyse et complément du code

- Ligne 15 : l'avancement maximal est la valeur de l'avancement la plus petite annulant la valeur de la quantité de matière d'un réactif.

Les quantités de matière du méthane et de l'eau sont respectivement  $n10 - \xi$  et  $n20 - 2\xi$ . Ces valeurs s'annulent pour  $\xi_1 = n10$  et  $\xi_2 = n20/2$ . La fonction `min` permet de sélectionner la plus petite de ces deux valeurs.

- Ligne 16 : l'avancement minimal est la valeur de l'avancement la plus grande annulant la valeur de la quantité de matière d'un produit.

Les quantités de matière de dihydrogène et d'eau sont respectivement  $n30 + 4\xi$  et  $n40 + \xi$ . Ces valeurs s'annulent pour  $\xi_3 = -n30/4$  et  $\xi_4 = -n40$ . La fonction `max` permet de sélectionner la plus grande de ces deux valeurs.

- Ligne 14 : le code utilise la définition de la constante thermodynamique d'équilibre  $K \stackrel{\text{déf}}{=} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$ . Ici  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont prises comme indépendantes de la température. Le calcul est donc réalisé dans l'approximation d'ELLINGHAM.

#### Q 9 – Lignes 8 et 24

- Ligne 8 : `DrSst = 171.9`.

- Ligne 24.

Le tableau d'avancement de la réaction est :

Réaction		CH <sub>4</sub>	+ 2H <sub>2</sub> O	= 4H <sub>2</sub>	+ CO
état	av.	quantités de matière			
ini.	0	n10	n20	n30	n40
éq.	0	n10 - ξ	n20 - 2ξ	n30 + 4ξ	n40 + ξ

Pour un avancement  $\xi$ , la quantité de matière de gaz est  $n_{\text{tot,gaz}} = n10 + n20 + n30 + n40 + 2\xi$ .

La quotient de réaction est par définition :

$$Q_r = \frac{p_{\text{H}_2}^4 \times p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CH}_4} \times p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times p^{\circ 2}} = \frac{x_{\text{H}_2}^4 \times x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \times \frac{p^2}{p^{\circ 2}} = \frac{n_{\text{H}_2}^4 \times n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4} \times n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times n_{\text{tot,gaz}}^2} \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2.$$

Le code à compléter est donc :

```
Qr = ((n30+4*xi)**4 * (n40+xi)) / ((n10-xi) * (n20-2*xi)**2 * (n10+n20+n30+n40+2*xi)**2) * (p/pst)**2
```

#### Q 10 – Explication du code

La fonction `xi_eq` cherche à trouver la solution de la relation de GULDBERG et WAAGE  $K^\circ = Q_r$  soit encore  $K^\circ - Q_r = 0$  de variable  $\xi$  comprise entre  $\xi_{\text{min}}$  et  $\xi_{\text{max}}$  avec trois chiffres après la virgule. Le code proposé est celui d'une :

dichotomie.

La valeur de `KmQ` pour la borne gauche est comparée à celle pour la borne droite permettant de savoir si l'intervalle contient la solution de l'équation  $KmQ = 0$ . L'intervalle est coupé en deux et une boucle `while` permet de stopper l'itération quand la précision souhaitée est atteinte.

#### Q 11 – Taux d'avancement à l'équilibre

- Le taux d'avancement à l'équilibre est :

$$\tau \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\xi_{\text{éq}}}{\xi_{\text{max}}}.$$

Avec les conditions utilisées, le méthane est le réactif limitant. Par conséquent,  $\xi_{\text{max}} = n10$ .

$$\tau_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n10}.$$

Numériquement :

$$\tau_{\text{éq}} = \frac{0,514 \text{ mol}}{2,00 \text{ mol}} = 0,257$$

$$\tau_{\text{éq}} = 0,257 \text{ soit } 26\%.$$

### Q 12 – Paramètre facilement modifiable

- La réaction est endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ). Une élévation de température augmente son taux d'avancement à l'équilibre.

Il est judicieux de faire une simulation avec une augmentation de température.

- Le quotient de réaction est une fonction croissante de la pression.

Il est judicieux de faire une simulation avec une diminution de pression.

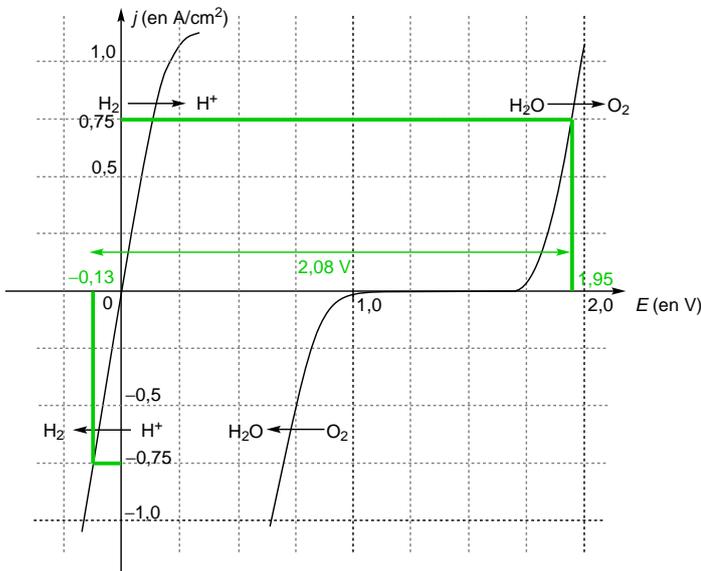
#### Remarque

L'étude de déplacement d'équilibre avec les quantités de matière initiales est plus complexe et n'est pas menée ici.

## 4. Production de dihydrogène par électrolyse

### Q 13 – Tension à appliquer pour l'électrolyse

- Le potentiel de l'anode se lit comme étant l'abscisse sur la courbe d'oxydation du couple  $O_2/H_2O$  (soit  $H_2O \longrightarrow O_2$ ) pour l'ordonnée  $j = 750 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit  $E_a = 1,95 \text{ V}$ .
- Le potentiel de la cathode se lit comme étant l'abscisse sur la courbe de réduction du couple  $H^+/H_2$  (soit  $H^+ \longrightarrow H_2$ ) pour l'ordonnée  $j = -750 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit  $E_c = -0,13 \text{ V}$ .



$$u_g = E_a - E_c = (1,95 + 0,13) \text{ V} = 2,08 \text{ V}.$$

### Q 14 – Efficacité des électrocatalyseurs d'oxydation

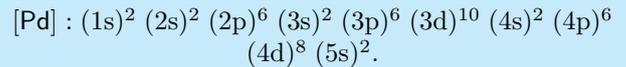
L'allure des courbes courant-potential montre que le couple  $H^+/H_2$  est rapide. Ce sont donc essentiellement des termes de nature thermodynamique qui gèrent la transformation et sont donc peu modifiables. Par contre le couple  $O_2/H_2O$  est un couple lent.

- En diminuant le surpotentiel anodique pour une intensité donnée, la tension à appliquer lors de l'électrolyse est moindre ce qui augmente l'efficacité de l'électrolyse.
- En diminuant le surpotentiel cathodique (en valeur absolue) pour une intensité donnée, la tension aux bornes de la pile augmente, ce qui optimise le fonctionnement de la pile à combustible.

## 5. Dosage des traces de dihydrogène

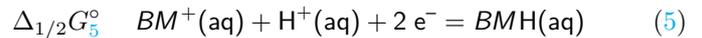
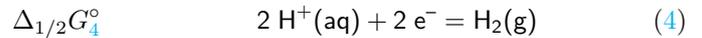
### Q 15 – Configuration électronique du palladium

À l'état fondamental, pour la cinquième période (remplissage complet de 1s à 4p, dixième colonne) :



### Q 16 – Réaction entre le dihydrogène et le bleu de méthylène

- Les demi-équations électroniques s'écrivent :



La combinaison linéaire (5) – (4) permet d'éliminer les électrons et donc de déterminer l'équation de réaction :



- L'enthalpie libre standard de la réaction peut se calculer à partir des enthalpies libres standard électrochimiques :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_{1/2}G_5^\circ - \Delta_{1/2}G_4^\circ \\ -RT \ln K^\circ &= -2 \times \mathcal{F} \times E_3^\circ + 2 \times \mathcal{F} \times E_1^\circ \end{aligned}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{e_T}(E_3^\circ - E_1^\circ)}.$$

Numériquement :

$$\begin{aligned} K^\circ &= 10^{0,059 \nabla (0,52 - 0)} \\ &= 10^{17,627} \\ &= 4,24 \times 10^{17} \end{aligned}$$

$K^\circ \gg 1$  : la réaction est quantitative.

### Q 17 – Explication du principe du dosage

- L'électrolyseur permet de **former du dihydrogène à la cathode**. Le fait de mesurer l'intensité électrique et la durée de fonctionnement permet d'accéder à la charge transférée ( $Q = I\Delta t$ ), donc à la quantité de matière de dihydrogène formé (relation  $Q = 2\mathcal{F}n_{H_2}$ ).
- L'hélium est un gaz inerte. La connaissance du **débit en volume d'hélium** permet d'avoir accès à la proportion de dihydrogène dans le mélange gazeux analysé.
- Le **dihydrogène réagit quantitativement** avec le bleu de méthylène pour former une espèce chimique incolore. Une mesure spectrophotométrique permet d'avoir accès à la quantité de bleu de méthylène consommé, donc à la quantité de dihydrogène qui est entré dans la cuve de mesure.

- Les mesures d'absorbance sont réalisées pour la **longueur d'onde du maximum d'absorption** du bleu de méthylène afin de limiter les incertitudes de la mesure sur l'absorbance.

- Afin de limiter les incertitudes de mesure**, des mesures régulières sont effectuées avec un débit en volume constant de mélange gazeux, amenant à la mesure de  $\Delta A_V$  pour un débit donné, donc pour une proportion donnée de dihydrogène dans le mélange gazeux.

- Une courbe d'étalonnage** permet de relier la valeur de  $\Delta A_V$  pour un échantillon inconnu à la valeur de sa proportion en dihydrogène.

### Q 18 – Calcul de $\Delta A_V$ et cohérence

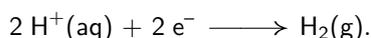
- $\Delta A_V$  est l'opposé du coefficient directeur de la droite modèle du document 3.

$$\begin{aligned}\Delta A_V &= -\frac{\Delta A}{\Delta V} \\ &= -\frac{0,55 - 1,35}{12,0 \text{ L} - 2,0 \text{ L}} \\ &= 0,080 \text{ L}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta A_V = 0,080 \text{ L}^{-1}.$$

- Pour vérifier la cohérence avec le document 4, il faut déterminer la valeur de  $x_{\text{H}_2}$  lors de l'enregistrement.

- Le dihydrogène est formé par la réaction électrochimique à la cathode d'équation :



La quantité de dihydrogène formé est :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \times n_{\text{électrons échangés}}.$$

La charge échangée est donc :

$$|q_{\text{échangée}}| = n_{\text{électrons échangés}} \times \mathcal{F} = 2n_{\text{H}_2}\mathcal{F}.$$

Elle se mesure aussi par l'ampèremètre pendant la durée  $\Delta t$  (à intensité constante) :

$$|q_{\text{échangée}}| = I\Delta t.$$

Ainsi :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \times \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}}.$$

La proportion de dihydrogène en quantité de matière dans le mélange gazeux est :

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{He}}} \approx \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{He}}}$$

car le dihydrogène est très minoritaire dans le mélange.

Pendant la durée  $\Delta t$ , l'hélium introduit dans le mélange gazeux a le volume :

$$V = D_V \times \Delta t.$$

Comme l'hélium est très majoritaire, c'est aussi le volume du mélange gazeux.

En modélisant l'hélium par un gaz parfait dans le mélange :

$$n_{\text{He}} = \frac{p_{\text{He}}V}{RT} \approx \frac{pV}{RT}.$$

L'ensemble de ces relations permet de déduire la relation :

$$x_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \times \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} \times \frac{RT}{pD_V\Delta t}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{IRT}{2\mathcal{F}pD_V}.$$

Numériquement,

$$\begin{aligned}x_{\text{H}_2} &= \frac{0,800 \times 10^{-3} \text{ A} \times 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1,00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0,5 \times 10^{-3}}{60} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}} \\ &= \frac{0,800 \times 8,31 \times 298}{96,5 \times 10^8 \times \frac{1}{60}} \\ &= 1,2 \times 10^{-5} \text{ soit } 12 \text{ ppm}.\end{aligned}$$

Le prolongement de la droite-modèle pour l'ordonnée  $0,080 \text{ L}^{-1}$  conduit à l'abscisse 12 ppm environ ce qui assure la cohérence de la mesure.

### Q 19 – Échantillon mesuré

Pour l'échantillon inconnu :

$$\begin{aligned}\Delta A_V &= -\frac{0,62 - 1,35}{(12,0 - 0,0) \text{ L}} \\ &= 0,061 \text{ L}^{-1}\end{aligned}$$

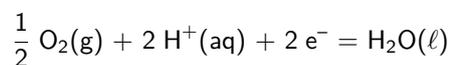
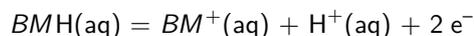
ce qui correspond à l'abscisse 9,0 ppm sur le graphique du document 2.

$$x_{\text{H}_2} = 9,0 \text{ ppm}.$$

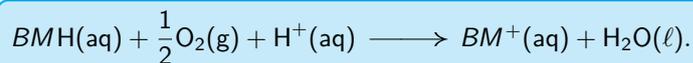
### Q 20 – Régénération de la solution

Les couples en jeu sont  $\text{BM}^+(\text{aq})/\text{BMH}(\text{aq})$  ( $E_3^\circ = 0,52 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$  ( $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$ ). Le réducteur le plus fort (celui du couple ayant le plus petit potentiel standard) réagit avec l'oxydant le plus fort (celui du couple ayant le plus grand potentiel standard). Il se produit donc la réaction entre le dioxygène gazeux et  $\text{BMH}(\text{aq})$ .

Les demi-équations électroniques sont :



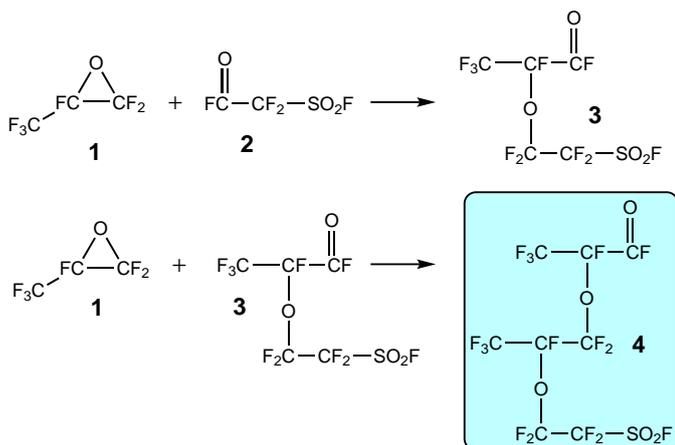
L'équation de la réaction s'écrit :



## 6. Milieu électrolytique d'une pile à hydrogène

### Q 21 – Espèce chimique 4

La réaction proposée est l'analogue de celle qui s'est déroulée juste avant, permettant de déduire par analogie la formule de l'espèce chimique 4 présentée ci-après.

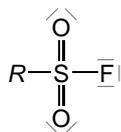


### Q 22 – Schéma de LEWIS

• Pour déterminer le nombre total d'électrons de valence, le groupe  $R$  peut être assimilé à un atome d'hydrogène. Le nombre d'électrons de valence de  $\text{H-SO}_2\text{F}$  est :

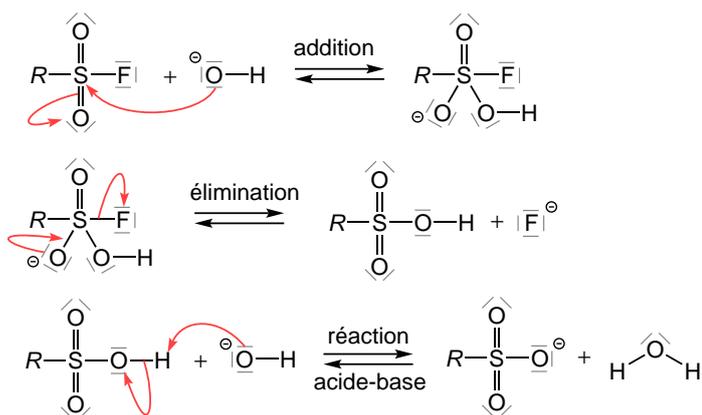
$$N_{ev} = 1 + 3 \times 6 + 7 = 26.$$

Il y a donc 13 doublets de valence à répartir, en respectant la règle de l'octet pour les atomes d'oxygène et de fluor et en utilisant la possibilité d'hypervalence pour l'atome de soufre. Le schéma de LEWIS sans charge formelle est présenté ci-après.



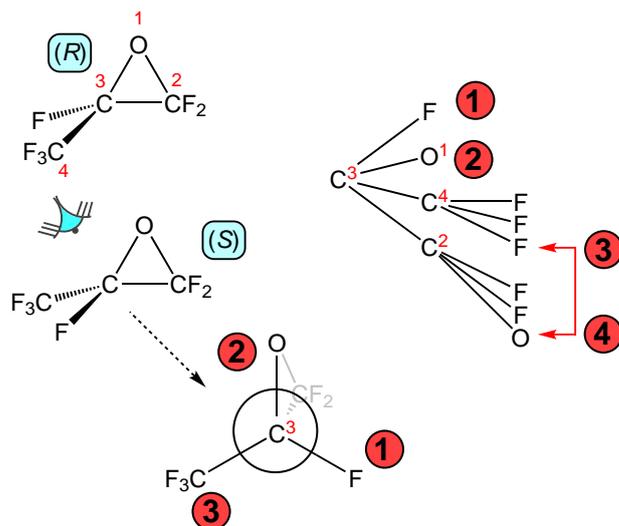
### Q 23 – Mécanisme

Le mécanisme est une addition nucléophile-élimination, suivie d'une réaction acide-base, présenté ci-après.



### Q 24 – Stéréochimie de l'époxyde

• L'espèce chimique **1** possède un atome de carbone asymétrique, seul centre stéréogène. L'espèce existe donc sous deux configurations, dessinées en représentation de CRAM ci-après.



• Les deux espèces sont images spéculaires l'un de l'autre. Ce sont donc des :

énantiomères.

### Q 25 – Stéréodescripteurs

Les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG (en considérant  $Z(\text{F}) > Z(\text{O}) > Z(\text{C})$ ) permettent d'attribuer les stéréodescripteurs de l'atome de carbone asymétrique de chaque énantiomère (figure précédente).

### Q 26 – Acidité

• L'équation de la réaction de l'acide sulfonique avec l'eau s'écrit :



• La transformation étant totale (l'énoncé précise qu'il s'agit d'un acide fort) :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{n}{V} \\ &= \frac{2,0 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} \\ &= 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Le pH est :

$$\text{pH} \stackrel{\text{déf}}{=} -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{e^0} \right) = 1,7.$$

### Q 27 – Structure nanométrique

• L'interaction entre l'eau (polaire) et le groupe caractéristique de l'ion sulfonate est une

interaction ion-dipôle.