

## CB3 du 11/06 : Physique-chimie (Durée : 1h30)

Il sera accordé la plus grande importance au soin apporté à la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements.

Chaque exercice sera traité sur une copie double séparée.

Vous laisserez un espace au début de votre devoir pour la correction.

Chaque réponse devra être formulée à l'aide d'une phrase verbale (sujet - verbe - complément).

Les formules littérales doivent être **encadrés** et les applications numériques **soulignées**. La calculatrice est autorisée, le téléphone interdit.

Vous veillerez à ne pas mélanger valeur numérique et expression littérale.

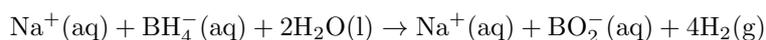
Ce problème comporte trois parties indépendantes. Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (**page 3**).

### Exercice 1 : La filière hydrogène

#### Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydroborate de sodium

« L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse, catalysée du tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car, en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydruure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium.<sup>1</sup> »

En présence d'un catalyseur adapté, le tétrahydroborate de sodium est décomposé par l'eau pour produire du dihydrogène selon l'équation suivante :



- Q.1** Rappeler le nombre d'électrons de valence du bore. Quel est l'élément qui se situe à la ligne suivante du tableau périodique et possède le même nombre d'électrons de valence ?
- Q.2** Déterminer le volume  $V(\text{H}_2)$  de dihydrogène que l'on peut générer à partir de  $V = 100 \text{ mL}$  de solution aqueuse de concentration  $C = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et en ions tétrahydroborate  $\text{BH}_4^-(\text{aq})$ . On se placera dans les conditions standard de pression :  $P = 1,00 \text{ bar}$  et à la température  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Q.3** La réaction d'hydrolyse peut être catalysée par des catalyseurs à base de platine. Le volume de dihydrogène obtenu serait-il plus élevé si on réalisait la réaction en présence de platine ? Justifier.

#### Stockage du dihydrogène

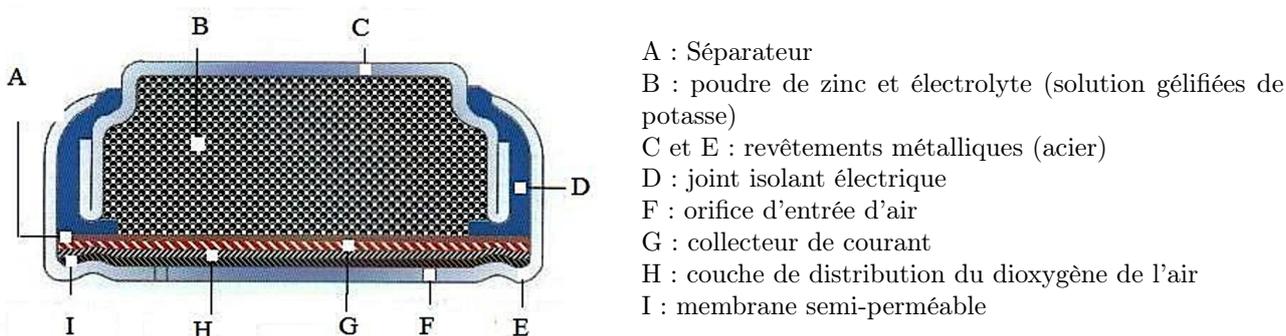
S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydroborate de sodium, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire ( $\text{H}_2$ ). L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

- Q.4** Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane.
- Q.5** Calculer le paramètre de maille  $a$  associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact. Vérifier alors que les atomes de fer en sont pas en contact.
- Q.6** Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier.
- Q.7** Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédrique de type B. Indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. Justifier. En déduire la formule de cet « alliage hydrogéné ».
- Q.8** Calculer le volume  $V'$  de l'« alliage hydrogéné », permettant le stockage d'une mole de dihydrogène  $\text{H}_2$  (on prendra pour valeur de  $a$  celle trouvée à la question **Q.5**). Comparer au volume molaire  $V_m$  d'une mole de gaz parfait à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 1,00 \text{ bar}$ , on donne  $V_m = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Conclure.

### Exercice 2 : Piles zinc-air

<sup>1</sup>U. B. Demirci, *Actualité Chimique* **2008**, 316, 22-27.

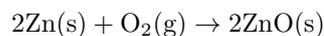
Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc avec le dioxygène de l'air ambiant (**figure 1**). Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour des audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.



**Figure 1** - Schéma et caractéristiques d'une pile bouton zinc air.

**Caractéristiques de la pile :**

- Force électromotrice :  $e \simeq 1,6 \text{ V}$ .
- Réaction de fonctionnement :



- Masse de zinc dans la pile : 0,65 g.
- Masse de la pile : 1,0 g.
- Intensité de fonctionnement : 0,80 mA.
- Tension de fonctionnement : 1,5 V.

**Q.1** Identifier l'anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.

**Q.2** Calculer la force électromotrice  $e$  de cette pile, en considérant que  $P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$ , à partir des valeurs des potentiels standard  $E^\circ$  des couples redox.

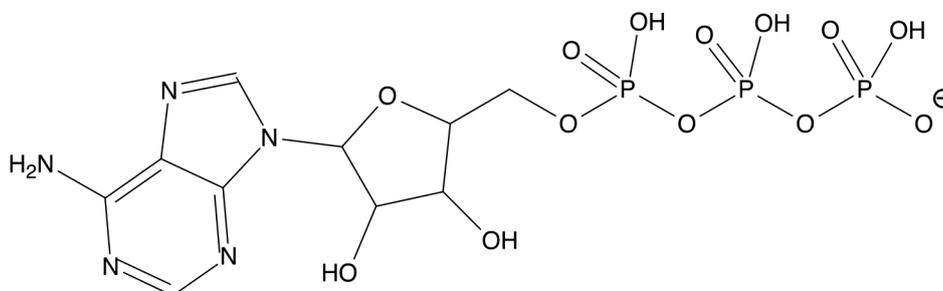
**Q.3** Quelle est la valeur de la constante  $K^\circ$  de la réaction de fonctionnement de la pile ? Conclure.

**Q.4** Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.

**Q.5** Calculer l'énergie que peut fournir cette pile.

### Exercice 3 : L'hydrolyse de l'ATP

L'adénosine TriPhosphate (ATP, **figure 2**) est, dans le monde du vivant, la molécule dont l'hydrolyse fournit, au final, l'énergie nécessaire au métabolisme, à la locomotion, à la division cellulaire ou encore au transport actif d'espèce chimiques à travers les membranes cellulaires.



**Figure 2** - Forme prédominante de la molécule d'ATP en milieu acide.

Son hydrolyse *in vitro* a été étudiée dans de multiples conditions. On se propose ici d'étudier sa cinétique à des températures variant de  $40^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ , en milieu acide à  $\text{pH}=1,33$  (S. L. Friess, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75(2), p. 323-326). L'hydrolyse opère selon la réaction d'équation :



qui conduit à une molécule d'Adénosine Diphosphate (ADP) et à une molécule d'acide phosphorique. La cinétique d'hydrolyse de l'ATP en milieu basique est quant à elle beaucoup plus lente.

**Q.1** Donner une formule de Lewis pour l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , où le phosphore est l'atome central. On rappelle que le phosphore se situe à la troisième ligne du tableau périodique.

La concentration en acide phosphorique au cours du temps est suivie par titrage de l'acide phosphorique traité. Ainsi, des échantillons de  $V = 5,0 \text{ mL}$  de milieu réactionnel sont prélevés à intervalles réguliers, et additionnés à un volume  $V' = 50 \text{ mL}$  de solution tampon de  $\text{pH}=10$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**Q.2** Commenter les conditions dans lesquelles est placé l'échantillon prélevé. Quel est le but de cette opération ?

**Q.3** Donner le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de l'acide phosphorique en fonction du pH. Quelle est sa forme prédominante à  $\text{pH}=10$  ?

Cette espèce prédominante est dosée par une méthode spectrophotométrique très classique (combinaison acide molybdique/acide ascorbique), ce qui permet d'accéder à la concentration en acide phosphorique dans le milieu réactionnel en fonction du temps de réaction :  $[\text{H}_3\text{PO}_4](t)$ .

Une expérience a été menée à  $T = 50^\circ\text{C}$ , à  $\text{pH} = 1,33$ , avec une concentration molaire d'ATP initiale :  $C_0 = 1,98 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Q.4** Après avoir dressé un tableau d'avancement volumique, préciser l'expression de  $C(t) = [\text{ATP}](t)$  en fonction de  $C_0$  et de  $[\text{H}_3\text{PO}_4](t)$ .

Les résultats suivants sont obtenus :

$t$ (min)	48	92	200	248	286	322	335
$C(t)$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,0188	0,0183	0,0166	0,0161	0,0156	0,0150	0,0147

**Q.5** Dans l'hypothèse où la réaction est d'ordre apparent 1 par rapport à l'ATP :  $v = k_{\text{ap}}[\text{ATP}]$ , montrer que  $\ln(C_0/C(t))$  est une fonction linéaire.

**Q.6** À l'aide des résultats expérimentaux, valider cette hypothèse et déterminer  $k_{\text{ap}}$  à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

La même étude a été réalisée à diverses températures :

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	40	44	47
$k_{\text{ap}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$

**Q.7** Évaluer l'énergie d'activation de la réaction.

**Données :**

- Constante de Faraday :  $\mathcal{F} \simeq 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A \simeq 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Constante de Nernst :  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \simeq 0,059 \text{ V}$  ;
- Numéro atomique :  $Z(\text{B}) = 5$  ;  $Z(\text{Fe}) = 26$  et  $Z(\text{Ti}) = 22$  ;
- Rayons métalliques :  $R(\text{Fe}) = 125 \text{ pm}$  et  $R(\text{Ti}) = 145 \text{ pm}$ .
- Rayon atomique de l'hydrogène :  $R(\text{H}) = 35 \text{ pm}$ .
- Masses molaires :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Potentiels redox standards à  $\text{pH}=0$  :
  - $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$
  - $E^\circ(\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})) = -0,43 \text{ V}$
- $\text{p}K_{\text{A}}$  successifs de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) :
  - $\text{p}K_{\text{A}1} = 2,15$
  - $\text{p}K_{\text{A}2} = 7,20$
  - $\text{p}K_{\text{A}3} = 12,42$

... **FIN** ...