

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

Solution de l'exercice 1 : La filière hydrogène

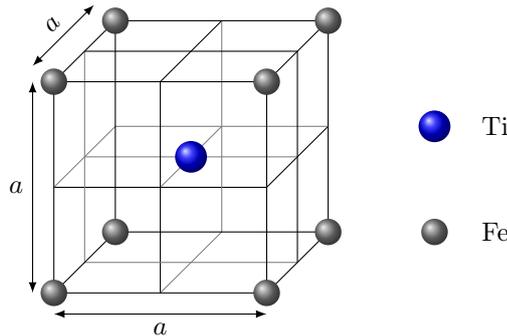
Q.1 Le bore possède 3 électrons de valence, comme l'aluminium à la ligne suivante.

Q.2 La réaction génère $n(\text{H}_2) = 4n_0(\text{BH}_4^-) = 4CV$, soit un volume $V(\text{H}_2)$ d'après la loi des gaz parfaits :

$$PV(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)RT \implies \boxed{V(\text{H}_2) = \frac{4CVRT}{P}} \text{ AN : } \underline{V(\text{H}_2) = 9,91 \text{ L}}$$

Q.3 Un catalyseur accélère la réaction sans changer l'état final. Le volume de gaz obtenu serait donc identique.

Q.4 Soit la maille cubique :



Q.5 Le contact se fait le long d'une demi-diagonale de maille :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = R(\text{Fe}) + R(\text{Ti}) \implies \boxed{a = \frac{2}{\sqrt{3}}[R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})]} \text{ soit AN : } \underline{a \simeq 312 \text{ pm}}$$

On vérifie que $a > 2R(\text{Fe}) = 250 \text{ pm}$ donc les atomes de fer ne sont pas en contact.

Q.6 Soit B le centre du site au centre d'une face :

- La distance $B\text{Fe} = \frac{a}{\sqrt{2}}$;
- La distance $B\text{Ti} = \frac{a}{2}$.

Le tétraèdre est donc irrégulier. La plus petite distance $B\text{Ti} \simeq 156 \text{ pm} < R(\text{Ti}) + R(\text{H})$ le site ne pourra être occupé par un atome d'H sans déformer la maille.

Q.7 On dénombre 6 faces partagées par 2 mailles soit $\frac{6}{2} = 3\text{H}/\text{maille}$. On dénombre également 1Ti/maille et $\frac{8}{8}\text{Fe}/\text{maille}$, la formule brute est alors : $\boxed{\text{TiFeH}_3}$

Q.8 On a $P(\text{H}_2) = P(\text{H})/2$ soit $\frac{3}{2} \text{ H}_2/\text{maille}$. On obtient alors la quantité de H_2 par maille : $n(\text{H}_2) = \mathcal{N}_A/P(\text{H}_2)$

soit pour une mole $\boxed{V' = \frac{2a^3 \mathcal{N}_A}{3}}$ AN : $V' \simeq 1,22 \times 10^{-2} \text{ L} \ll V_m$ le volume de stockage est 2000 fois plus petit !

Solution de l'exercice 2 : Piles zinc-air

Q.1 Oxydation anodique de Zn donc l'anode est l'élément B ou C. Les électrons sont libéré ici, ce qui signifie que le courant arrive à l'anode, c'est le pôle \ominus .

La cathode est le lieu de la réduction de O_2 en H ou E. C'est le pôle \oplus .

Q.2 Potentiel de la cathode ($\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$):

$$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \implies \boxed{E_{\oplus} = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right) - 0.059\text{pH}}$$

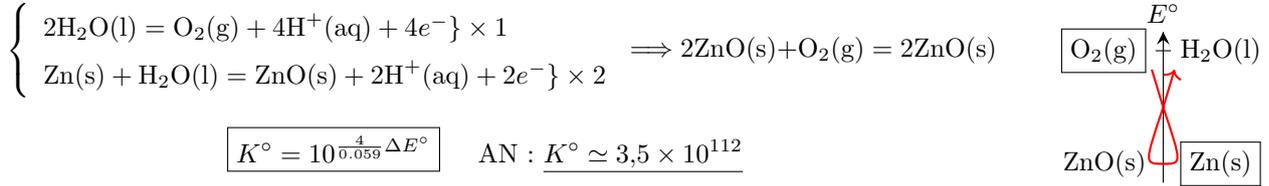
Potentiel de l'anoce ($\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})$) :

$$\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \implies \boxed{E_{\ominus} = E^\circ(\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})) - 0.059\text{pH}}$$

Force électromotrice : $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$

$$e = E^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \frac{0.059}{4} \log\left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^{\circ}}\right) - E^{\circ}(\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})) \quad \text{AN : } e \simeq 1,65 \text{ V}$$

Q.3 On a les demi-équations :



$$K^{\circ} = 10^{\frac{4}{0.059} \Delta E^{\circ}} \quad \text{AN : } K^{\circ} \simeq 3,5 \times 10^{112}$$

La réaction est quantitativement avancée (voire totale !).

Q.4 La charge totale débitée est limitée par la quantité de zinc dans la pile :

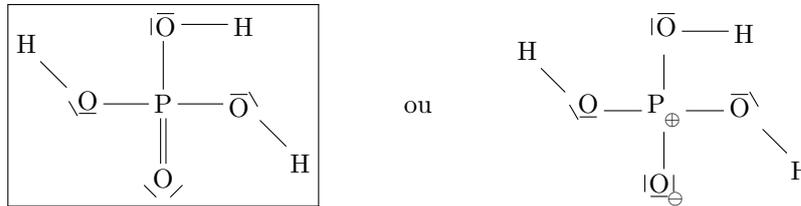
$$\Delta q = n(e^-) \times \mathcal{F} = 2n(\text{Zn}) \times \mathcal{F} = \frac{2m(\text{Zn})\mathcal{F}}{M(\text{Zn})}$$

avec $I = 0,80 \times 10^{-3} \text{ A}$ et $\tau = \frac{\Delta q}{I} : \tau = \frac{2m(\text{Zn})\mathcal{F}}{IM(\text{Zn})} \quad \text{AN : } \tau \simeq 2,40 \times 10^6 \text{ s} \simeq 666 \text{ h}$

Q.5 On obtient l'énergie fournit par la pile : $\mathcal{E} = e \times I \times \tau$ soit AN : $\mathcal{E} \simeq 2,88 \text{ kJ}$

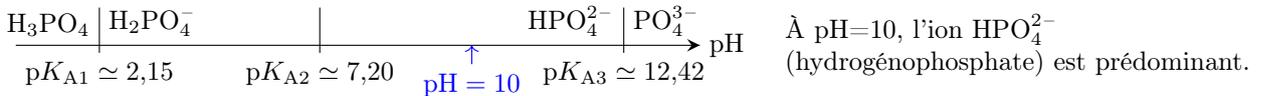
Solution de l'exercice 3 : L'hydrolyse de l'ATP

Q.1 On compte le nombre d'électrons de valence : $N = 3 \times 1 + \frac{5}{3\text{H}} + 4 \times 6 = 32$ soit $D = 16$ doublets.



Q.2 L'échantillon est dilué d'un facteur 11 et refroidi à 25°C : il s'agit d'une trempe, permettant de réduire dratiquement la vitesse d'hydrolyse de l'ATP, d'autant plus qu'on passe en milieu basique (pH=10), où cette cinétique est beaucoup plus lente.

Q.3 On trace le diagramme de prédominance suivant :



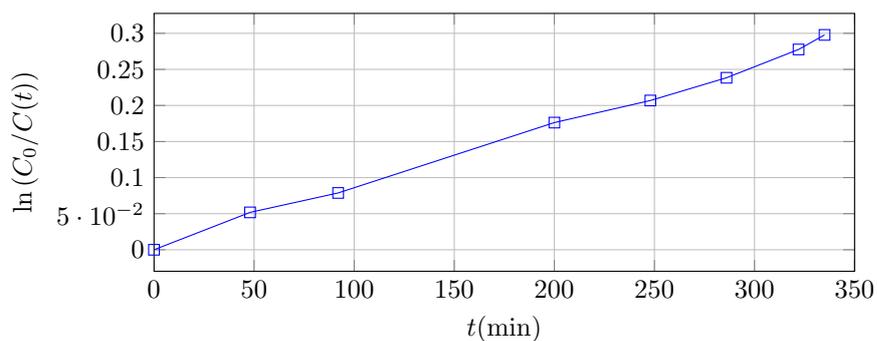
Q.4 On dresse le tableau d'avancement :

	ATP	+	CH ₂ O(l)	=	ADP	+	H ₃ PO ₄ (aq)
$t = 0 \text{ s}$	C_0		excès		0		0
t	$C_0 - x(t)$		excès		$x(t)$		$x(t)$

avec $x(t) = [\text{H}_3\text{PO}_4](t)$ on a $C(t) = C_0 - x(t)$ donc $C(t) = C_0 - [\text{H}_3\text{PO}_4](t)$.

Q.5 Supposons $r = -\frac{d[\text{ATP}]}{dt} = k_{\text{ap}} [\text{ATP}]$ soit $-\frac{dC}{dt} = k_{\text{ap}} \times C(t)$ alors : $C(t) = C_0 e^{-k_{\text{ap}} t} \implies \ln\left(\frac{C_0}{C(t)}\right) = k_{\text{ap}} t$
: linéaire.

Q.6 On trace donc : $Y = \ln(C_0/C(t))$ en fonction de $X = t$:

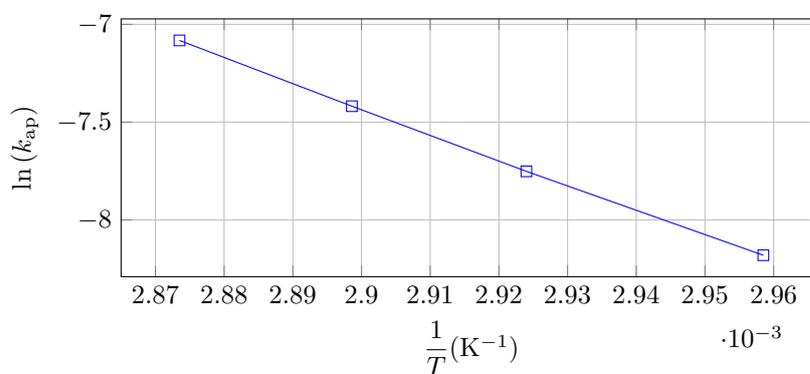


On obtient bien une droite passant par l'origine, ce qui valide la loi de vitesse postulée.

Une régression linéaire affine donne : $Y \simeq (8,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \times X + (54 \pm 3) \times 10^{-4}$

On en déduit $k_{\text{ap}} \simeq 8,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Q.7 D'après la loi d'Arrhenius : $\ln(k_{\text{ap}}) = \ln(A) - \frac{\mathcal{E}_a}{R} \times \frac{1}{T}$



On trace $Y' = \ln(k_{\text{ap}})$ en fonction de $X' = \frac{1}{T}$.

La droite de pente $\alpha = (-1,1 \pm 0,1) \times 10^4$

On en déduit $-\frac{\mathcal{E}_a}{R} \simeq -1,1 \pm 0,1 \times 10^4 \text{ K}$

$$\underline{\mathcal{E} \simeq 92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

... **FIN** ...