**DM6**

**Chimie et énergie**

**Partie 1. La filière hydrogène**

**Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydruroborate 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 tétrahydruroborate de sodium (NaBH4), est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d’hydrogène car, en présence d’eau et d’un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l’hydrogène pur et du métaborate de sodium.[[1]](#footnote-1) »

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

**Q1-** Donner la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Identifier les électrons de valence.

**Q2-** Donner la représentation de Lewis de l’ion tétrahydruroborate . En déduire sa géométrie. Justifier.

**Q3-** Déterminer le volume *V(H2)* de dihydrogène que l’on peut générer à partir de *V = 1,0 L* de solution aqueuse de concentration *C = 1,0 mol·L–1* en ions sodium et en ions tétrahydruroborate (on se placera dans les conditions standard de température et de pression : *T = 25 °C* et *P = 1 bar*).

**Q4-** 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 réalise la réaction en présence de platine ? Justifier.

**Stockage du dihydrogène**

S’il n’est pas préparé « à la demande » comme avec l’hydrolyse du tétrahydruroborate 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 (H2). 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).

**Q5-** Représenter la maille cubique de l’alliage de fer/titane.

**Q6-** Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact mais pas les atomes de fer entre eux.

**Q7-** Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-t-ils déformés après introduction d’un atome d’hydrogène ? Justifier.

**Q8-** 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 ».

**Q9-** Calculer le volume molaire *Vm’* du dihydrogène H2 stocké dans ce composé en supposant qu’il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de *a* celle trouvée à la question 6). Comparer au volume molaire *Vm* d’un gaz parfait à *T = 25°C* et *P = 1 bar*. Conclure.

**Partie 2. Piles zinc–air**

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 les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu’aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.

|  |  |
| --- | --- |
| A1 et A2 : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d’entrée d’air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse). | *Caractéristiques :*Force électromotrice : e ≈ 1,6 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. |

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

**Q10-** Identifier l’anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.

**Q11-** Calculer la force électromotrice standard e° de cette pile à partir des valeurs des potentiels standards *E°* des couples redox.

**Q12-** Calculer l’enthalpie libre standard de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K en utilisant les grandeurs thermodynamiques fournies (Annexe 3, page 5). En déduire la valeur de la constante K° de cette même réaction. Conclure.

**Q13-** Calculer la valeur de la force électromotrice standard à l’aide de la valeur de.

**Q14-** Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.

**Q15-** Calculer l’énergie que peut fournir cette pile.

**Partie 3. Energie du sportif**

Le glucose, un sucre de formule brute C6H12O6, est stocké chez les plantes sous forme d'amidon et chez les animaux sous forme de glycogène, qui peuvent être hydrolysés à tout moment pour redonner des molécules de glucose prêtes à être dégradées en fournissant de l'énergie dès que la cellule en a besoin. Nous allons nous intéresser au titrage du glucose dans un jus d’orange selon le protocole proposé dans le Document 1.

|  |
| --- |
| ***Document 1.*** *Dosage du glucose présent dans du jus d’orange.* |
| • Presser une demi-orange et filtrer sur Büchner sous pression réduite pour récupérer le jus.• Diluer 5 fois le jus d’orange. Cette solution est nommée (S1).• En se plaçant en milieu basique, oxyder le glucose présent dans VG = 20,0 mL de la solution (S1) à l’aide de 20,0 mL de solution aqueuse de diiode de concentration C = 5,00×10–2 mol·L–1. Dans cette étape il se produit deux réactions :Dismutation du diiode : Réaction du glucose sur les ions iodates : • Revenir en milieu acide pour reformer du diiode par une réaction de médiamutation :• Titrer le diiode présent par une solution de thiosulfate de sodium à 0,100 mol·L–1. On obtient un volume équivalent Véq = 8,8 mL. |

**Q16-** Déterminer le nombre d’oxydation de l’iode dans les trois espèces qui ont pour formules , et .

**Q17-** Attribuer à chaque domaine **A, B, C** du diagramme potentiel-pH (E-pH) de l’iode (Figure 2, Ctracé = 1,0×10–2 mol·L–1 en élément iode) aux 3 espèces données dans la question précédente. Justifier.



***Figure 2.*** *Diagramme potentiel-pH de quelques espèces de l’iode.*

**Q18-** Déterminer le coefficient directeur de la droite 2 à l’aide de la formule de Nernst.

**Q19-** Écrire la réaction de titrage du diiode par les ions thiosulfate . Comment repère-t-on l’équivalence du titrage ?

**Q20-** Calculer la concentration massique en glucose dans un jus d’orange.

**Annexes**

***Annexe 1.*** *Constantes usuelles et approximations de calcul.*

Constante de Faraday : ℱ ≈ 105 C·mol–1.

Constante d’Avogadro : 𝒩a ≈ 6.1023 mol–1.

Constante des gaz parfaits : R ≈ 8 J·K–1·mol–1.

Approximations : et .

***Annexe 2.*** *Données numériques.*

Volume molaire d’un gaz parfait à T = 25°C et P = 1 bar : Vm = 24 L·mol–1.

Numéro atomique : Z(B) = 5 ; Z(Fe) = 26 et Z(Ti) = 22.

Rayons métalliques : R(Fe) = 125 pm et R(Ti) = 145 pm.

Rayon atomique de l’hydrogène : R(H) = 35 pm.

Masses molaires : M(Zn) = 65 g·mol–1 ; M(glucose) = 180 g·mol–1.

***Annexe 3.*** *Données thermodynamiques à 298 K (valeurs arrondies).*



Potentiels redox standards à pH = 0 : E°(O2/H2O) = 1,23 V ; E°(ZnO/Zn) = –0,43 V ; E°(/) = 0,08 V.

### Le béton

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

*Ce problème s’intéresse à l’étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le clinker est le principal constituant d’un ciment, il est obtenu à partir d’un mélange de 80% de calcaire (CaCO3(s)) et de 20% d’argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d’eau.*

**A) Prise d'un béton.**

*Le ciment est modélisé par la seule espèce [Ca3SiO5](s). La réaction à l’origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :*

*2 [Ca3SiO5](s) + 6 H2O (liq) = [Ca3Si2O7, 3H2O](s) + 3 Ca(OH)2(s) (1)*

*On mélange rapidement m1=228 g de ciment et m2=90 g d’eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : .*

1. En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d’évolution.
2. Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l’enthalpie standard de réaction associée à l’équation-bilan (1). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

**B) basicité d'un béton.**

*L’hydroxyde de calcium Ca(OH)2(s) confère à l’eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca2+ et OH - (compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à V0=100,0 mL, il est titré par une solution d’acide chlorhydrique concentré (H3O+, Cl -) de concentration c=0,50 mol.L-1. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité  de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.*



1. Ecrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d’équilibre à 298 K.
2. Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
3. Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l’allure de la courbe conductimétrique obtenue.
4. Dessiner l’allure de la courbe qui aurait été obtenue à l’occasion d’un suivi pH-métrique, préciser la valeur du pH au point équivalent.

**C) carbonatation d'un béton.**

*Le dioxyde de carbone présent dans l’atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Dans le cas des solutions basiques il se dissout sous forme d’ions carbonate CO32-. Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions HO- de l'hydroxyde de calcium (formation de CaCO3(s)). On parle alors de carbonatation d’un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium (de type calcite).*

1. Etablir, en justifiant rapidement, le diagramme de prédominance des espèces en solution du carbone : H2CO3 (aq); HCO3-(aq); CO32-(aq). Justifier que dans le cas du béton, le dioxyde du carbone dissous en surface se trouve bien sous la forme de carbonate.
2. A l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.
3. En faisant une hypothèse simple qu'on justifiera, exprimer l'évolution du produit de solubilité de la calcite avec la température. La calcite est-elle plus soluble à chaud ou à froid ?
4. Donner un exemple d'utilisation en chimie de la faible solubilité du carbonate de calcium par rapport à son hydroxyde.
5. Donner un schéma de Lewis de l’ion carbonate. Cet ion possède-t-il un moment dipolaire permanent ? Justifier.
6. La masse volumique de la calcite est de 2,7.103 kg.m-3. Calculer son volume formulaire (volume occupé par une unité de formule).

*La structure cristallographique de l'hydroxyde de calcium (portlandite) peut être décrite comme un empilement de feuillets. Dans la figure suivante ne sont représentés que les atomes de calcium: ils dessinent un maillage hexagonal dans chaque feuillet. La distance entre deux atomes de calcium voisins dans un feuillet est de 0,36 nm et la distance entre deux feuillets voisins de 0,49nm.*



1. Calculer le volume formulaire de la portlandite. Comment se traduit sa transformation en calcite en termes de changement de volume ?

**D) corrosion d'un béton armé.**

*Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l’armature en fer et l’eau (ou avec le dioxygène dissous).*

*Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras), pour une concentration de tracé égale à 10-2 mol.L-1. Il fait intervenir les espèces Fe(s), Fe2+, Fe3+, FeOOH(s) et Fe3O4(s).*

*Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l’eau.*

**

1. Quels sont les degrés d'oxydation du fer dans les solides considérés ?
2. Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.
3. Ecrire l’équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d’eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique.
4. On observe que dans un béton armé sain (non carbonaté) on risque peu la corrosion des armatures métalliques internes. Expliquer et nommer le phénomène ainsi observé.

*La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d’initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L’étude est menée à partir de courbes densité de courant-potentiel. La figure suivante représente les courbes relatives à l’oxydation du fer en ions Fe2+ et à la réduction de l’eau en dihydrogène.*



1. Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l’écriture de demi-équations d’oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion *Ecor* et de la densité de courant de corrosion *jcor.*

*Les valeurs de potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l’approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potentiel sont alors généralement des exponentielles et on a la relation .*

*On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en A.m-2), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l’armature.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *E /*V | - 0,7 | - 0,6 | - 0,5 | - 0,2 | - 0,1 | 0,0 |
|  | -5,7 | -5,5 | -5,3 | -5,7 | -6,1 | -6,5 |

1. A partir d’une construction à préciser,déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

*La corrosion de l’armature d’un béton armé carbonaté se traduit par une réduction de l’épaisseur ou de la section transversale de l’armature dans le temps.*

1. Exprimer la vitesse de réduction de l’épaisseur *e* (donnée par d*e/*d*t*) en fonction de : la densité surfacique du courant de corrosion *jcor,* la masse molaire *M* du fer*,* la masse volumique ρ du fer et la constante de Faraday *F*.
2. Application numérique: pour une densité du courant de corrosion égale à 1,0 , calculer la vitesse de réduction de l’épaisseur de l’armature en .

**Données :**

Constante d’Avogadro : *N*A= 6,0.1023 mol-1.

Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K-1.mol-1

Constante de Faraday : F= 96500 C.mol-1

Constante de Nernst à 298 K : 

**Numéros atomiques**: 6 (C) ; 8 (O) ; 20 (Ca).

**Masses molaires :** Ca : 40 g.mol-1; Fe : 55 g.mol-1; Si : 28 g.mol-1

Masse volumique du fer : ρ=8000 kg.m-3.

Capacités thermiques molaires à pression constante Cp,m (en J.K-1.mol-1) :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| composé | Ca(OH)2(s) | [Ca3Si2O7, 3H2O](s) | H2O(liq) |
| Cp,m | 80 | 340 | 75 |

Conductivités ioniques molaires  (en mS.m2.mol-1)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ion | H+(aq)  | Cl-(aq) | HO-(aq) |
| Λ0  | 35,0 | 7,6 | 19,8 |

**Constantes d’acidité :** pKa1 (CO2, H2O/ HCO3-) = 6,4 ; pKa2 (HCO3-/CO32-) = 10,4

**Produit de solubilité** : Ks(CaCO3)= 3.10-9, Ks(Ca(OH)2)= 5.10-6

**Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K):**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | fH° (kJ.mol-1) | Sm° (J.K-1.mol-1) |
| Ca2+ (aq) | - 543 | - 53 |
| CaCO3 (s) (calcite) | - 1207 | 93 |
| CO32- (aq) | - 677 | - 57 |

Approximations numériques :  



1. U. B. Demirci, *Actualité Chimique* **2008**, 316, 22–27. [↑](#footnote-ref-1)