

PHYSIQUE-CHIMIE. DEVOIR SURVEILLÉ 5

Vendredi 19/12/2025. Durée : 2h

CONSIGNES

- ▷ **La calculatrice est autorisée.** Les autres outils électroniques (téléphone, tablette...) et documents papier sont strictement interdits. Un brouillon est autorisé.
- ▷ Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- ▷ Ne pas utiliser de correcteur.
- ▷ Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
- ▷ Numéroté les pages de votre composition.

Ce problème consacré au dihydrogène est constitué de deux parties largement indépendantes.

Le dihydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et ses ressources connues sont pratiquement illimitées. Sa production mondiale est de 30 millions de tonnes par an. Pour des raisons tant économiques qu'écologiques, l'heure de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie semble venue. La question de la sûreté est la clé de l'acceptation de l'hydrogène par les pouvoirs publics amenés à en réglementer l'utilisation, et par le grand public qui le rencontrera peut-être un jour dans le domaine de l'automobile ou de la téléphonie mobile.

Partie I - Production de dihydrogène

1. Production de dihydrogène par électrolyse de l'eau

Parmi les méthodes de production de dihydrogène, la plus évidente consiste à effectuer une simple électrolyse de l'eau, selon la réaction :



De l'énergie apportée sous forme électrique permet ainsi la dissociation de la molécule d'eau et la production de dihydrogène d'une grande pureté, compatible avec l'utilisation d'une pile à combustible.

Q1. Préciser la nature (physique, chimique ou nucléaire) de la transformation modélisée par l'équation de réaction (1). Justifier votre réponse.

Q2. Donner les schémas de Lewis de l'eau, du dihydrogène et du dioxygène.

Q3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction (1), supposée totale. On y notera n_0 la quantité de matière initiale d'eau, exprimée en mole.

Q4. Déterminer le volume d'eau liquide V_{eau} nécessaire à la production d'une masse $m_{\text{H}_2} = 5,0 \text{ kg}$ de dihydrogène par électrolyse. Commenter.

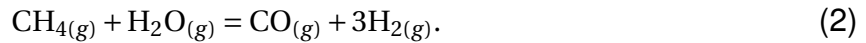
On rappelle les masses molaires atomiques : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Production de dihydrogène par reformage du méthane

On s'intéresse à présent à une autre méthode de production de dihydrogène : le reformage du méthane, qui concerne plus de 95% de la production mondiale.

Un mélange gazeux équimolaire en H_2O et CH_4 est porté à une température de 1223K sous une pression constante de 10 bar, en présence de catalyseurs au nickel.

L'équation bilan de la réaction de reformage du méthane s'écrit :



La constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ = 2,4 \times 10^2$ à la température de 1223K.

Q5. Rappeler la définition d'un catalyseur. Sur quelle grandeur thermodynamique un catalyseur a-t-il une influence ?

Q6. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à la réaction (2) en fonction des activités des réactifs et des produits.

Q7. En déduire l'expression du quotient de réaction en fonction des pressions partielles des gaz et de la pression standard P° , puis en fonction des fractions molaires, de la pression totale P et de la pression standard, et enfin, en fonction des quantités de matière des réactifs et des produits, de la quantité de matière totale n_{tot} , de la pression totale et de la pression standard.

Dans ce qui suit, on pourra au besoin admettre le résultat suivant :

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}}(n_{\text{H}_2})^3}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}^2} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2.$$

Q8. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur l'équilibre (2) ? Pour favoriser la production de dihydrogène, vaut-il mieux travailler à basse pression ou à haute pression ?

D'après la relation de Van't Hoff, la constante thermodynamique d'équilibre vérifie

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{2,5 \times 10^5}{T^2}.$$

Q9. Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre (2) ? Pour favoriser la production de dihydrogène, vaut-il mieux travailler à basse température ou à haute température ?

Q10. Dresser le tableau d'avancement de la réaction (2), partant d'une mole de méthane et d'une mole d'eau. Vous ajouterez une colonne au tableau pour y faire figurer la quantité de matière totale.

Q11. Montrer que le quotient de réaction s'écrit en fonction de l'avancement ξ :

$$Q_r = \frac{\alpha \xi^4}{(1 - \xi^2)^2}$$

et identifier l'expression littérale de α .

On prendra pour la suite $\alpha = 675$.

Q12. Calculer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} avec deux chiffres significatifs. En déduire les quantités de matière des réactifs et des produits lorsque l'équilibre est atteint.

Afin de vérifier le résultat de la question **Q12.**, on écrit le code Python ci-dessous :

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 def Qr(x):
5     return(675*x**4/(1-x**2)**2)
6
7 xi=np.linspace(0,1,1000)
8 quotient=[Qr(x) for x in xi]
9 plt.plot(xi,quotient,'k-')
10 plt.xlabel('xi')
11 plt.ylabel('Qr')
12 plt.grid()
13 plt.xlim(0,0.8)
14 plt.ylim(0,400)
15 plt.show()
```

Une fois exécuté, il renvoie le graphique donné en annexe.

Q13. Faire la construction graphique permettant de trouver l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} sur l'annexe à rendre avec la copie. Vous expliquerez soigneusement votre démarche.

On complète le code Python avec les lignes ci-dessous :

```
17 def f(x):
18     return 240-Qr(x)
19
20 def dichotomie(f,a,b,epsilon):
21     while (b-a)/2>epsilon:
22         c=(a+b)/2
23         if f(a)*f(c)>0:
24             a=c
25         else:
26             b=c
27     return (a+b)/2
28
29 print(dichotomie(f,0,1,1e-3))
```

Lorsqu'on l'exécute, le nombre 0.6103515625 s'affiche dans la console.

Q14. Expliquer en quelques lignes le principe et la finalité des lignes de code ajoutées. En déduire la valeur de l'avancement à l'équilibre. Commenter.

La fonction `fsolve` du module `scipy.optimize` permet la résolution d'une équation de la forme $f(x) = 0$. Elle nécessite l'importation du module correspondant. La fonction f

doit être définie au préalable et une valeur initiale x_0 de l'algorithme doit être précisée. Cette dernière doit se situer dans l'intervalle de définition de la fonction f et être, dans l'idéal, proche de la valeur attendue.

La syntaxe est de la forme :
`import scipy.optimize as resol`
`resol.fsolve(f,x0)`

Q15. Proposer un script Python de quelques lignes utilisant la fonction `fsolve` du module `scipy.optimize`, à ajouter au code fourni au-dessus de la question **Q13**. (lignes 1 à 15), pour afficher dans la console la valeur de l'avancement à l'équilibre.

Partie II - Stockage du dihydrogène

Le dihydrogène produit doit pouvoir être stocké afin d'être utilisé ultérieurement comme vecteur d'énergie. Dans cette partie, nous nous intéressons à la problématique du stockage et des contraintes auxquelles elle est soumise.

1. Méthodes classiques de stockage du dihydrogène

On donne ci-dessous le diagramme pression-température (P,T) du dihydrogène.

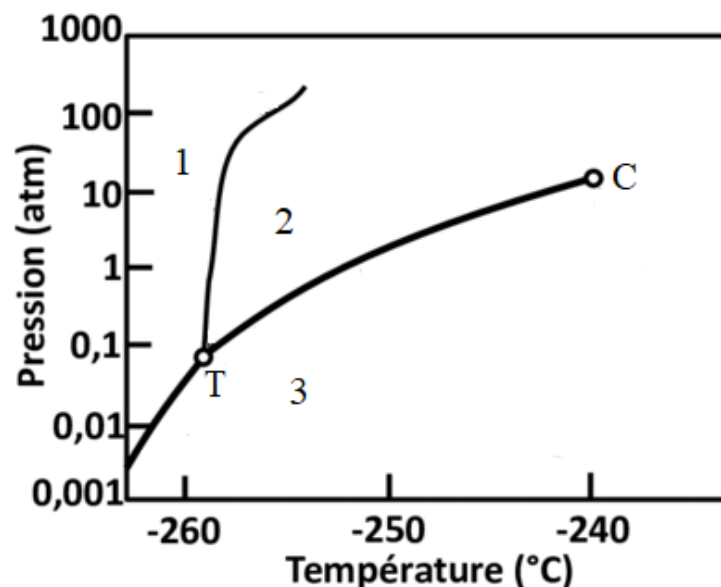


FIGURE 1 – Diagramme pression-température (P,T) du dihydrogène

Q16. Identifier l'état physique sous lequel se trouve le dihydrogène dans les domaines numérotés respectivement 1, 2 et 3 du diagramme (P,T). Nommer les points notés T et C sur le diagramme.

Q17. Rappeler le nom de la transformation physique qui consiste à faire passer un corps pur à l'état liquide à partir de l'état gazeux. Expliquer en quoi le stockage du dihydrogène sous forme liquide est contraignant.

On envisage à présent la possibilité de stocker le dihydrogène sous forme gazeuse à haute pression dans un réservoir en composite. Le dihydrogène sera assimilé à un

gaz parfait. On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Q18. Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait.

Q19. Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits, en indiquant la signification de chaque symbole et les unités des grandeurs physiques qui y figurent.

Q20. On souhaite stocker une masse $m = 5,0 \text{ kg}$ de dihydrogène gazeux. Quel serait le volume V_0 du réservoir si le gaz était stocké sous la pression atmosphérique $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à la température ambiante $T_0 = 293 \text{ K}$? Que pensez-vous de ce volume ?

Donnée : masse molaire atomique de l'hydrogène : $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q21. Le dihydrogène gazeux est en fait placé dans un réservoir de volume $V = 150 \text{ L}$ à température ambiante. Calculer la pression P qui règne alors dans l'enceinte. Comparer cette pression à la pression atmosphérique. Commenter.

Malgré toutes les précautions sur la structure du réservoir, les fuites restent inévitables, la molécule H_2 étant la plus petite qui existe ! Dans leur cahier des charges, les constructeurs imposent un taux de fuite de dihydrogène maximal de $1,0 \text{ g}$ de H_2 par kg de H_2 stocké et par heure.

Q22. Exprimer le taux de fuite maximal β en s^{-1} .

Q23. Justifier que la masse m de dihydrogène dans le réservoir vérifie l'équation différentielle

$$\frac{dm}{dt} + \frac{m}{\tau} = 0, \quad (3)$$

où vous exprimerez τ en fonction de β dans le cas d'un taux de fuite maximal.

Q24. Indiquer l'ordre de l'équation différentielle (3).

Q25. Résoudre l'équation différentielle (3).

Q26. Tracer l'allure de la courbe $m(t)$. Quelle est la signification physique de τ ? Proposer une valeur numérique, que vous exprimerez en jours. Conclure quant à la possibilité d'utiliser un tel réservoir.

2. Une méthode alternative pour stocker le dihydrogène

Une alternative consiste à « stocker » le dihydrogène en le faisant réagir avec du dioxyde de carbone pour former de l'acide méthanoïque, lequel est liquide et peu inflammable aux températures et pressions ambiantes. Pour récupérer le dihydrogène en vue de son utilisation, la transformation inverse est réalisée.

Dans cette perspective, des chercheurs de l'université de Rice (Etats-Unis) ont récemment trouvé un procédé permettant de produire de l'acide formique à bas coût.

Voici deux extraits parus dans des articles de vulgarisation scientifique :

« Un litre d'acide méthanoïque contient plus de 53 grammes d'hydrogène, contre à peine 28 grammes pour un même volume d'hydrogène pur, pressurisé à 350 bar. »

D'après : www.enerzine.com

« Avec leur réacteur actuel, les ingénieurs de l'université de Rice ont généré de l'acide méthanoïque en solution aqueuse contenant à peu près 30% en masse d'acide formique, soit environ $7,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. »

D'après : www.futura-science.fr

L'objectif de cette sous-partie est d'étudier l'intérêt de l'acide méthanoïque HCOOH pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

Q27. Proposer un schéma de Lewis pour l'acide méthanoïque.

Q28. Vérifier qu'un litre de dihydrogène à la pression $P = 350 \text{ bar}$ et à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$ contient une masse $m = 28 \text{ g}$ de dihydrogène. On supposera que ce gaz obéit à l'équation des gaz parfaits dans ces conditions de température et de pression.

On rappelle la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ainsi que la masse molaire atomique du dihydrogène : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour récupérer le dihydrogène à partir de l'acide méthanoïque, on réalise une transformation dont l'équation de réaction est :



Cette transformation est supposée totale.

Q29. Vérifier qu'un litre d'acide méthanoïque permet de produire 53 g de dihydrogène.

Données :

- ▷ masse molaire moléculaire de l'acide méthanoïque : $M_1 = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ masse volumique de l'acide méthanoïque pur à 25°C : $\rho_1 = 1,22 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Q30. Citer deux avantages de l'acide méthanoïque pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

FIN

Annexe à rendre avec la copie

Graphique pour la question **Q13** :

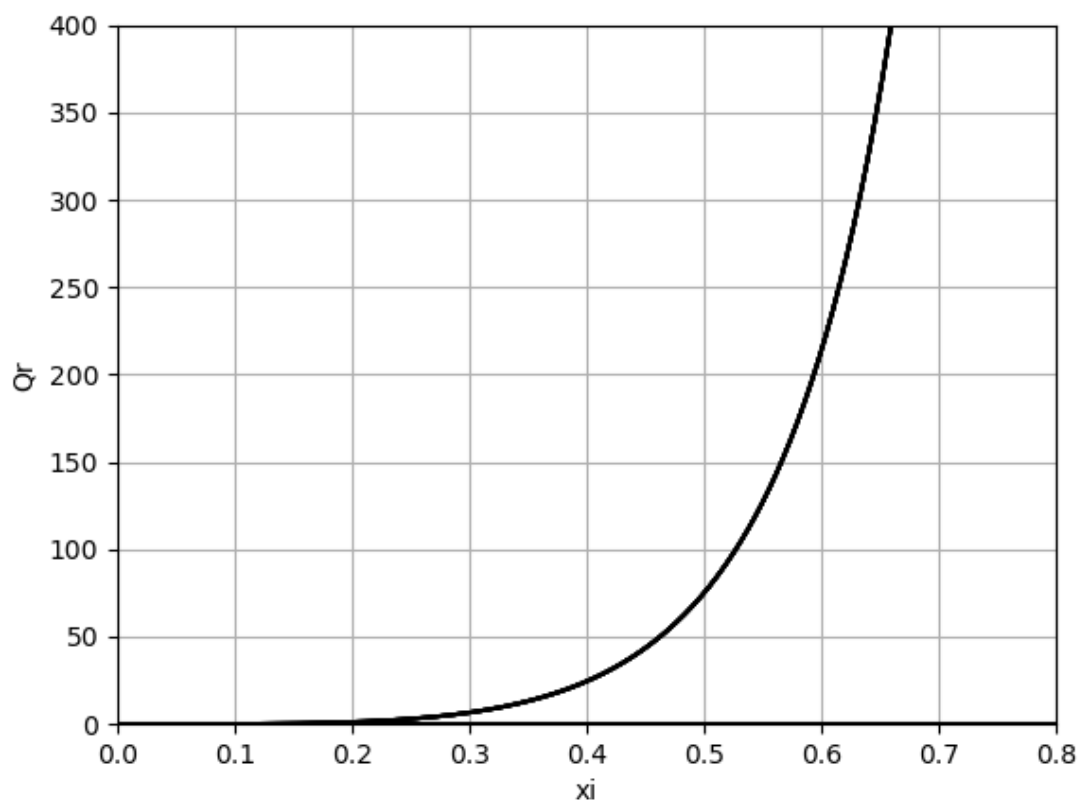


FIGURE 2 – Graphique qui s’affiche dans la console après exécution du code Python de la question **Q13**.

