



## **A - Propriétés du cérium (Ce, Z = 58)**

**A.1.** Donner la configuration électronique attendue du cérium (on pourra utiliser une notation simplifiée de type  $[X](\dots)$  où «  $[X]$  » est la configuration électronique du gaz rare précédant le cérium dans le tableau périodique et «  $(\dots)$  » désigne le remplissage des orbitales de valence).

**A.2.** En déduire le nombre d'oxydation maximal de l'élément cérium.

**A.3.** L'isotope le plus stable du cérium (abondance naturelle d'environ 89%) a un nombre de masse égal à 140. Déterminer en justifiant le nombre de neutrons de cet isotope.

**A.4.** Le cérium est-il un métal ou un non métal ?

## **B - À propos de la méthanotrophie**

La méthanotrophie désigne la capacité à utiliser le méthane comme principale source de carbone et d'énergie au cours d'un cycle métabolique, le méthane étant *in fine* dégradé en dioxyde de carbone.

**B.1.** En milieu anaérobie aqueux, les organismes méthanotrophes peuvent dégrader le méthane en dioxyde de carbone à l'aide d'oxydants tels que l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , ce qui a pour conséquence de produire l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$ . En milieu très acide, l'ion nitrite est ensuite transformé en diazote au cours du même type de processus.

B.1.1. Donner les structures de Lewis de l'ion nitrate et de l'ion nitrite ; proposer une géométrie pour ces espèces dans le cadre du formalisme VSEPR.

B.1.2. En utilisant la notion de nombre d'oxydation, identifier tous les couples Ox/Red mettant en jeu l'azote dans les processus décrits ci-dessus. Écrire la demi-équation électronique associée à chacun de ces couples en solution aqueuse en équilibrant avec  $\text{H}^+$  si nécessaire.

B.1.3. Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrate en ion nitrite.

B.1.4. Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrite en diazote. Exprimer le quotient réactionnel. En déduire quel est l'effet d'une augmentation du pH sur un système initialement à l'équilibre.

B.1.5. En appliquant la formule de Nernst aux deux couples concernés, établir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de la question B.1.3 à  $25^\circ\text{C}$  en fonction des potentiels standards appropriés. Faire l'application numérique et commenter. La réaction peut-elle être rigoureusement totale ?

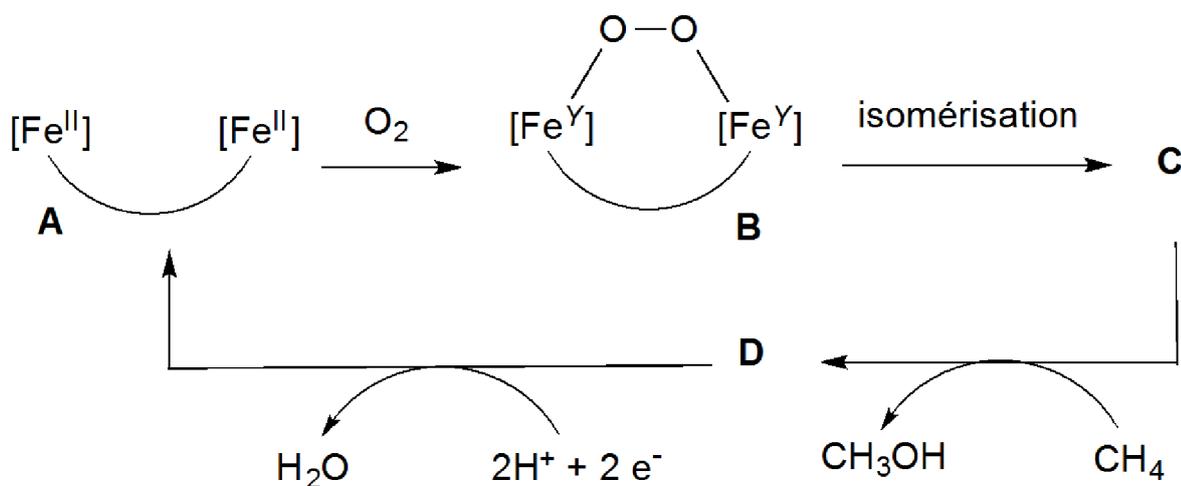
**B.2.** L'activation du méthane par certains organismes méthanotrophes commence par la transformation de cette molécule en méthanol, par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ce processus est catalysé par des enzymes de type MMO, *methane monoxygenases*).

B.2.1. Quel est le nombre d'oxydation de l'oxygène dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  ? Comment nomme-t-on cette espèce chimique ? Et comment nomme-t-on la solution aqueuse commerciale contenant cette espèce ? Écrire la demi-équation électronique associée au couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en équilibrant avec  $\text{H}^+$  si nécessaire.

B.2.2. Quel est l'oxydant et le réducteur entre le méthane et le méthanol ? Justifier avec la notion de nombre d'oxydation. Écrire la demi-équation électronique associée à ce couple en équilibrant avec  $\text{H}^+$  si nécessaire.

B.2.3. Donner l'équation-bilan de l'oxydation du méthane en méthanol par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

B.2.4. Pour de nombreux autres organismes, une étape clef de la transformation du méthane en méthanol promue par la MMO consiste en la réaction, cette fois, d'une molécule de dioxygène avec le site actif bimétallique de l'enzyme (notée **A**), contenant deux noyaux Fe, selon le schéma simplifié ci-dessous (la sphère de solvation du métal n'est pas représentée dans son intégralité, et simplement notée  $[\text{Fe}^Y]$ , où  $Y$  est le nombre d'oxydation du fer dans le complexe considéré).



**Schéma 1** : mécanisme simplifié de l'oxydation du méthane par une enzyme bimétallique de type MMO en milieu aérobie

Le composé intermédiaire monocyclique **B** qui est obtenu est instable et s'isomérisse rapidement en un composé **C**, bicyclique, où tous les atomes d'oxygène sont au nombre d'oxydation usuellement le plus bas pour cet élément.

B.2.4.a. Indiquer le nombre d'oxydation du fer et de l'oxygène dans l'intermédiaire **B**.

B.2.4.b. Proposer une structure pour **C**. Indiquer le nombre d'oxydation des atomes de fer et d'oxygène. Ces nombres d'oxydation sont-ils habituels pour ces éléments ? Commenter.

B.2.4.c. Quelle peut être la force motrice de l'isomérisation de **B** en **C** ?

B.2.4.d. Donner la structure du composé **D**, qui est également monocyclique. Indiquer le nombre d'oxydation du fer et de l'oxygène dans ce composé.

B.2.4.e. Quels sont les éléments subissant une transformation d'oxydoréduction lors de la transformation de **D** en **A** ? Justifier.

## PARTIE II : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale

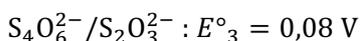
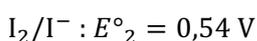
Après avoir introduit un volume  $V_0 = 2,00 \text{ mL}$  d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale  $(\text{Na}^+ + \text{ClO}^-)_{aq}$  dans une fiole jaugée de volume  $V_F = 100 \text{ mL}$ , on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A un volume  $V_E = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution fille, on ajoute environ  $10 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium  $(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{aq}$  à 15% en masse et  $5,0 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$  à  $3,0 \text{ mol. L}^{-1}$ . L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium  $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{aq}$  de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  : le volume équivalent est égal à  $V' = 16,0 \text{ mL}$ .

1. Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(aq)}$  et les ions iodure  $\text{I}^-_{(aq)}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
2. Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode  $\text{I}_{2(aq)}$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
3. Proposer deux méthodes de détection de l'équivalence lors du titrage précédent : une par potentiométrie (dessiner le montage à réaliser et donner l'allure de la courbe relevée en justifiant brièvement) ; une par colorimétrie (on rappelle que l'empois d'amidon devient noir violacé en présence de diiode).
4. Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

### Données :

Potentiels standard :



## PARTIE III : Une nouvelle génération de batteries

Alors que les sources d'énergies intermittentes prennent une part de plus en plus importante (comme les panneaux solaires ou les éoliennes), il est devenu capital de stocker une grande quantité d'énergie. Les batteries solides ont un temps de décharge bien trop court pour être utilisées avec ce genre de source d'énergie. La solution est alors d'utiliser un accumulateur à flux liquide, où l'espèce électroactive circule entre un réservoir et la demi-cellule électrochimique où a lieu la réaction électrochimique. Un de ces accumulateurs prometteurs est la batterie brome/anthraquinone dont le schéma de fonctionnement est donné figure (1).

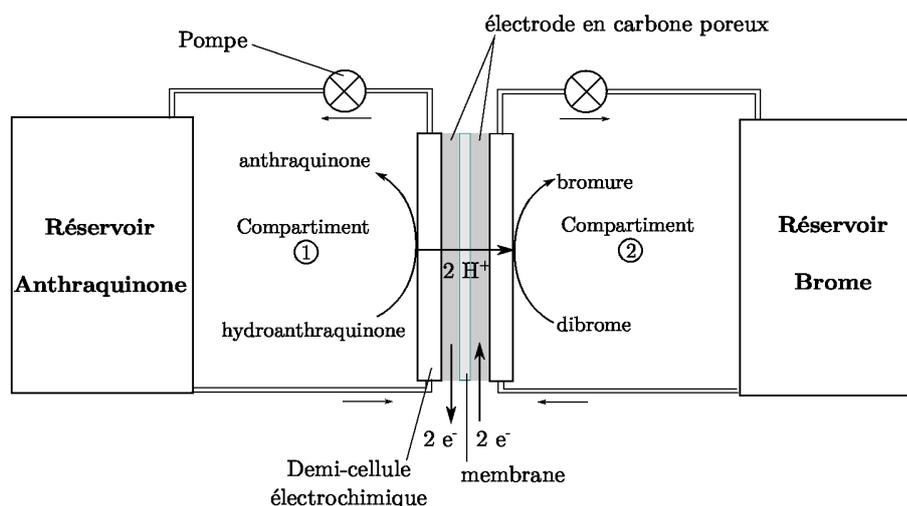


FIGURE 1 — Schéma du fonctionnement de l'accumulateur lors de la décharge

Avant d'aborder le fonctionnement de l'accumulateur, nous allons étudier les différentes espèces chimiques utilisées dans cet accumulateur.

### Données.

- Sur le brome :

$$M(\text{Br}) = 79,904 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087 \text{ V/ESH}$$

- Sur l'anthraquinone et ses dérivées :

$$M(\text{anthraquinone}) = 208,2121 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$E^\circ(\text{A/AH}_2) = 0,21 \text{ V/ESH}$$

- Constantes universelles :

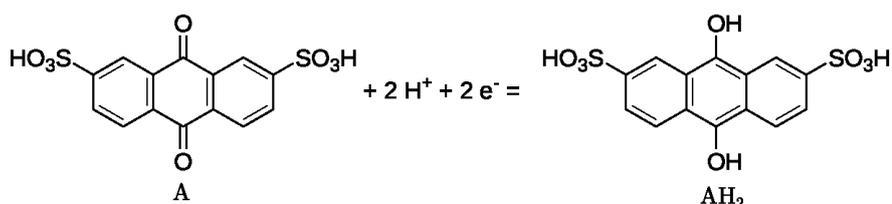
$$F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

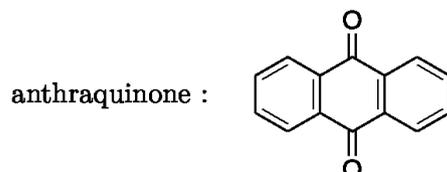
- $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01528 \text{ g.mol}^{-1}$

### I Étude des espèces chimiques intervenant dans l'accumulateur

Le premier couple intervenant dans l'accumulateur est le couple acide anthraquinone-2,7-disulphonique / acide 9,10-dihydroxyanthracène-2,7-disulphonique (noté dans la suite A/AH<sub>2</sub>) dont la demi-équation d'oxydoréduction est :



1. L'acide anthraquinone-2,7-disulphonique est un dérivé obtenu par réaction de l'anthraquinone avec l'acide sulfurique pour accroître la solubilité du composé dans l'eau :



Justifier que l'acide anthraquinone-2,7-disulphonique est plus soluble dans l'eau que l'anthraquinone. On explicitera l'interaction intermoléculaire responsable de ce gain de solubilité.

Le deuxième réservoir est un mélange du dibrome avec son réducteur associé qui est l'ion bromure. Le dibrome, est, lui aussi, peu soluble en solution aqueuse. Afin d'accroître la solubilité du dibrome, le choix a été fait de travailler avec un excès d'ions bromure. On a alors la formation de l'ion tribromure  $\text{Br}_3^-$ , selon l'équilibre :



On rappelle que le brome est le troisième élément de la famille des halogènes.

2. Situer la famille des halogènes dans la classification périodique. Citer les trois autres éléments appartenant à cette famille (nom, symbole, période).
3. Donner la configuration électronique de l'élément brome dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes accessibles pour l'élément brome.
4. On apporte du dibrome à la concentration  $C_1 = 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et du bromure de sodium à la concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en solution aqueuse. En déduire la concentration à l'équilibre de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Br}_3^-$ .
5. Exprimer la différence de potentiel standard  $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - E^\circ(\text{Br}_3^-/\text{Br}^-)$  en fonction de la constante d'équilibre  $K_{\text{aq}}^\circ$ . La formation de l'ion  $\text{Br}^-$  rend-t-elle le dibrome plus ou moins oxydant ?

## II Étude du fonctionnement de l'accumulateur

Le compartiment ① est initialement rempli d'une solution neutre contenant A et  $\text{AH}_2$  chacun à la concentration  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le compartiment ② est rempli d'un mélange de  $\text{HBr}$  à la concentration  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $\text{Br}_2$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On rappelle que les deux couples d'oxydoréduction intervenant dans cet accumulateur sont  $\text{A}/\text{AH}_2$  et  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ .

6. Quelle est la tension à vide de cette pile ?
7. Donner la nature anodique ou cathodique des compartiments ① et ② lors de la charge et de la décharge de l'accumulateur. Indiquer dans chaque cas l'équation de réaction résumant le fonctionnement de l'accumulateur.
8. En admettant que les deux réservoirs contiennent le même volume de solution, déterminer quelle espèce s'épuisera en premier lors du fonctionnement en décharge. Déterminer la composition des solutions dans le cas d'une décharge complète.