

DEVOIR EN TEMPS LIBRE N°6
A rédiger seul ou en groupe de 2 ou 3
A rendre le mardi 18 novembre 2025 au plus tard

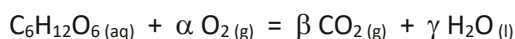
Exercice 1 : THERMODYNAMIQUE ET SOLUTIONS AQUEUSES

Indication : Certaines données utiles se trouvent en fin d'exercice.

A- Métabolisme aérobie et anaérobie

Lorsqu'on fournit un effort peu intense, le glucose ($C_6H_{12}O_6$) est oxydé en dioxyde de carbone (CO_2) par le dioxygène (O_2) dissous dans le sang, c'est le métabolisme aérobie du glucose.

Q1- Déterminer les coefficients stœchiométriques α , β et γ de l'équation d'oxydation du glucose ci-dessous :



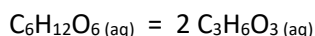
Q2- Déterminer l'expression, puis calculer l'enthalpie standard de cette réaction, supposée indépendante de la température.

La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter.

Q3- Quel est le volume d'air à 21 % de dioxygène (considéré comme un gaz parfait à la pression $P = 1,0$ bar et la température $T = 293$ K) nécessaire pour produire les $2,5 \cdot 10^3$ kJ consommés pendant une heure de sport ? Quelle est dans ce cas la masse de glucose consommée ?

Si l'effort est plus intense, le dioxygène n'est plus disponible en quantité suffisante par le sang, et le muscle utilise un métabolisme anaérobie avec formation d'acide lactique ($C_3H_6O_3$), éventuellement en parallèle du métabolisme aérobie.

Le bilan de la transformation chimique associée au métabolisme anaérobie peut être exprimé par l'équation de réaction suivante :



Q4- Comparer l'énergie produite par l'utilisation d'une mole de glucose suivant le métabolisme aérobie d'une part et le métabolisme anaérobie d'autre part. Commenter.

B- Acide lactique dans le sang

Le sang est considéré dans cette sous-partie comme une solution aqueuse dont le pH est imposé par le couple acidobasique $H_2CO_3(aq)/HCO_3^-(aq)$, de $pK_{a1} = 6,4$.

Dans les conditions habituelles, le pH du sang vaut 7,4 et la concentration totale, définie par $C_t = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$, vaut $C_{t,0} = 0,0275 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH du sang doit rester en toutes circonstances entre 7,3 et 7,5, sous peine de détruire certaines cellules du sang et, à terme, de causer la mort.

Q5- Déterminer les concentrations en H_2CO_3 et en HCO_3^- dans le sang dans les conditions habituelles.

Lors d'un effort intense, il se forme de l'acide lactique $C_3H_6O_3$ (noté ici HLa) dans le muscle, qui est ensuite éliminé dans le sang. L'accumulation d'acide lactique dans le muscle est à l'origine des crampes.

La base conjuguée de l'acide lactique est l'ion lactate noté La^- . Le pK_a du couple $HLa_{(aq)}/La^-_{(aq)}$ est $pK_{a2} = 3,9$.

En passant dans le sang, l'acide lactique réagit avec les ions HCO_3^- .

Q6- Faire un diagramme de prédominance dans lequel apparaissent les différentes espèces mises en jeu (H_2CO_3 , HCO_3^- , HLa, La^-).

Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'ion HCO_3^- . On supposera que c'est la seule réaction qui a lieu. Calculer sa constante d'équilibre. On considèrera que la réaction est quasi-totale pour la suite des calculs. Qu'en pensez-vous *a priori* ?

Q7- Calculer le pH après un effort qui a porté la concentration initiale d'acide lactique dans le sang à $C_0' = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'hypothèse de la réaction suffisamment avancée est-elle justifiée *a posteriori* ?

Commenter la valeur du pH.

Il existe en fait un mécanisme, lié à la respiration, qui permet de ramener le pH dans la zone viable.

C- Titrage de l'acide lactique

Nous souhaitons dans cette sous-partie mesurer la concentration de l'acide lactique $C_3H_6O_3$ (noté HLa) dans le sang par un titrage pH-métrique.

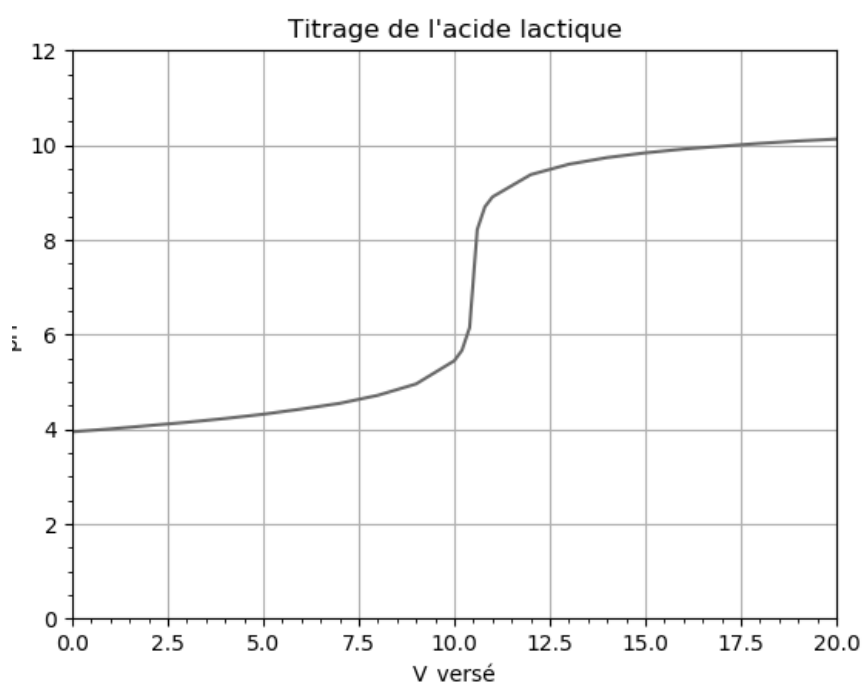
Après l'effort, un volume de $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de sang est prélevé. L'acide lactique en est extrait par une méthode qu'on n'étudiera pas. Cet acide est dissous dans l'eau pour obtenir une solution S de volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

Cette solution S est titrée par une solution S_1 de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Q8- Écrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire ?

Faire un schéma annoté du montage à réaliser.

On a tracé l'évolution du pH mesuré en fonction du volume de soude versé pour déterminer le volume à l'équivalence et la concentration d'acide lactique dans le sang. On obtient la courbe représentée ci-dessous.



Q9- Déterminer la concentration C d'acide lactique dans la solution S , puis la concentration C_0 d'acide lactique dans le sang prélevé.

La concentration maximale recommandée dans l'organisme est de 200 mg.L^{-1} ; au-delà, on parle d'acidose lactique. Le patient est-il en acidose lactique ?

Q10- On suit en parallèle le titrage par colorimétrie.

Parmi les indicateurs colorés ci-dessous, le(s)quel(s) peut-on utiliser pour suivre le titrage ? Justifier.

Indicateur coloré	Rouge congo	Rouge de phénol	Thymolphtaléine
Teinte acide	bleu	jaune	incolore
Teinte basique	rouge	rouge	bleu
Zone de virage	3,5 - 4,5	6,8 – 7,8	9,0 – 10,0

Annexe :

Enthalpies standard de formation à 25 °C

Espèce	Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$	Dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$	Eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1273	-393	-285	-673

Masses molaires

Atome	H	C	N	O	Na
Masse molaire (g.mol^{-1})	1	12	14	16	23

Couples acidobasiques et pK_a à 25 °C

$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ $pK_{a1} = 6,4$

HLa/La^- $pK_{a2} = 3,9$

Produit ionique de l'eau à 25 °C

$pK_e = 14$

Exercice 2 : ARCHITECTURE DE LA MATIERE ET THERMODYNAMIQUE (EXERCICE A FAIRE SANS CALCULATRICE)

Ce sujet propose d'aborder certaines propriétés des céramiques. Les deux parties de cet exercice sont totalement indépendantes.

Les données utiles et les approximations de calcul sont fournies à la fin de l'exercice.

Il existe trois grandes classes de matériaux : les métaux et leurs alliages, les polymères organiques et les céramiques. Ces dernières sont des matériaux minéraux non métalliques qui peuvent être catégorisées en traditionnelles ou techniques. Les céramiques techniques et plus particulièrement les céramiques non-oxydes, telles que le nitrure de bore (BN), le carbure ou nitrure de silicium (SiC ou Si₃N₄), ou le carbure de zirconium (ZrC) présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications hautes performances.

A- Le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute B₃N₃H₆. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitrure de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

Q1- Donner le nombre d'électrons de valence des éléments bore, azote et hydrogène.

Q2- Dessiner la structure de Lewis de la borazine.

Q3- Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier la réponse.

Q4- Dessiner la maille du nitrure de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?

Q5- Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément ainsi que leur coordinence, dont on précisera la définition.

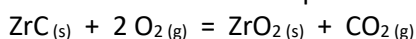
Q6- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact mais pas les atomes de bore entre eux.

Q7- Déterminer la masse volumique ρ du nitrure de bore.

B- Le carbure de zirconium

Le carbure de zirconium est une céramique ultraréfractaire, ultradure de formule chimique ZrC_(s).

Le carbure de zirconium peut être oxydé en présence de dioxygène, selon la réaction suivante :



Q8- Indiquer, en le justifiant, le caractère endothermique ou exothermique de la réaction.

Q9- Calculer l'entropie standard de réaction et justifier qualitativement son signe.

Q10- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction à 300 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Q11- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction à 300 K. La réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Q12- Préciser, en justifiant la réponse, le sens de variation de la constante d'équilibre K° avec la température.

Q13- Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre d'oxydation du carbure de zirconium ? Justifier votre réponse.

Q14- Conclure quant aux conditions opératoires optimales pour cette réaction.

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\sqrt{2} \approx \frac{10}{7} \quad \text{et} \quad \sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$$

Annexe 2. Masses molaires et rayons atomiques.

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{N}) = 14$.

$r_B = 85 \text{ pm}$; $r_N = 65 \text{ pm}$.

Annexe 3. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	ZrC _(s)	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	ZrO _{2(s)}
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-200	0	-400	-1100
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	30	200	210	50

Annexe 4. Classification périodique.

1																	2				
H																	He				
3	4															5	6	7	8	9	10
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
11	12															13	14	15	16	17	18
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				
119																					
Uue																					
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					