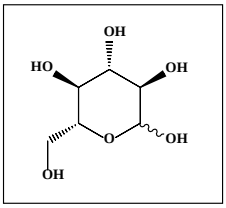
PC* 2022/ 2023
Bellevue

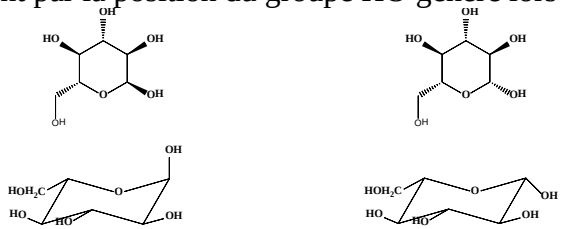
DS de chimie 3 - 30 Novembre 2022
Elements de correction

Première partie : Etude cinétique de la mutarotation du glucose , avec ou sans catalyse
(Centrale PC 2020)

Q1 . L'hémiacétal est le produit de la réaction, sa formule est représentée ci-dessous :

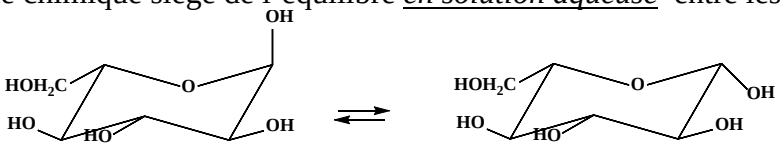


Les deux stéréoisomères différent par la position du groupe HO généré lors de la réaction :



Q2. Exemple de question ouverte : pour ce type de question , ce qui importe c'est la présentation précise et rigoureuse de la **<u>démarche utilisée</u>** pour obtenir une réponse .
Cette démarche doit faire apparaitre les différentes compétences exigibles .

①« S'approprier – Analyser »
▪On considère le système chimique siège de l'équilibre *<u>en solution aqueuse</u>* entre les deux formes



α-D-glucopyranose β-D-glucopyranose

▪Par définition , la constante d'équilibre s'exprime selon : $K° = \frac{a(\beta-D-glucopyranose)}{a(\alpha-D-glucopyranose)}$

On suppose les solutions aqueuses infiniment diluées : :

$$K° = \frac{[\beta - D - glucopyranose]}{[\alpha - D - glucopyranose]}$$

On note C_0 la concentration molaire du stéréoisomère initialement introduit et x_e l'avancement volumique de la réaction considérée à l'équilibre .
Compte tenu de l'hypothèse retenue (forme ouverte négligeable) :
C_0 = [β-D-glucopyranose] + [α-D-glucopyranose]
Par ailleurs , pour l'expérience où le stéréosiomère introduit est le α-D-glucopyranose , un bilan de matière conduit à
[α-D-glucopyranose]= $C_0 - x_e$ [β-D-glucopyranose] = x_e
Soit $\boldsymbol{K° = \frac{x_e}{C_0 - x_e}}$
La détermination de K° suppose donc de déterminer la valeur de l'avancement x_e : il faut la relier à la grandeur mesurée .

▪D'après la loi de Biot , le pouvoir rotatoire d'une solution contenant les deux stéréoisomères s'exprime – en tenant compte des unités indiquées - selon :
$\alpha = [\alpha]_\alpha \, l \, [[\alpha\text{-D-glucopyranose }]M + [\alpha]_\beta \, l \, [[\beta\text{-D-glucopyranose }]M$
(M : masse molaire commune aux 2 stéréoisomères)

②« Réaliser »

On a $\alpha = [\alpha]_\alpha \, l \, (C_0 - x_e) \, M + [\alpha]_\beta \, l \, x_e \, M$ On en déduit $\boxed{x_e = \frac{\alpha - [\alpha]_\alpha \, l \, C_0 \, M}{M \, l \, ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha)}}$

A.N. $\alpha = 10{,}5\ °$, $l = 2$ dm , $M = M(C_6H_{12}O_6) = 180$ gmol^{-1}
$x_e = 3{,}54 \cdot 10^{-4}$ molL^{-1}

K° = 1,75

Q3. ..A nouveau une question ouverte
①« S'approprier – Analyser »
▪La détermination des constantes k_1 et k_{-1} suppose de déterminer l'expression du pouvoir rotatoire en fonction du temps $\alpha (t)$ et de confronter l'expression obtenue aux résultats expérimentaux à l'aide d'une représentation graphique .
Par analogie à la question précédente on introduit – en plus de C_0 et de x_e - l' avancement volumique de la réaction x à un instant t .

▪D'après la loi de Biot , le pouvoir rotatoire à un instant t s'exprime selon
$\alpha = [\alpha]_\alpha \, l \, (C_0 - x) \, M + [\alpha]_\beta \, l \, x \, M$
▪ Déterminer l'expression de α en fonction du temps revient alors à déterminer l'expression de x en fonction de t , ce qui relève du traitement cinétique du système .
On adopte la méthode classique :

1) Etablir l'équation différentielle vérifiée par x : cette équation se déduit de l'identification des 2 expressions de la vitesse : définition et loi de vitesse liée au mécanisme proposé .
2) Résolution de cette équation .

On peut aussi choisir d'exprimer directement l'équation différentielle vérifiée par α (voir 3 ème méthode ci-dessous)

②« Réaliser »
▪ Par définition , la vitesse s'exprime par $v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$ (expression liée à **l'aspect macroscopique** , équation bilan)
▪On a x = [β-D-glucopyranose] ;
d'après le mécanisme proposé $\frac{dx}{dt} = v_1 - v_{-1}$ (expression liée à **l'aspect microscopique**)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) - k_{-1}x$$

▪L'équation différentielle vérifiée par x s'écrit : $\boxed{\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 C_0}$

▪Résolution de l'équation différentielle
1ère méthode : on reconnait une équation du premier ordre avec second membre constant , la solution générale se met sous la forme $x = x_{part} + x_{homogène}$
On pose $k = k_1 + k_{-1}$, $x_{homogène} = A \exp(-kt)$ et $x_{par} = \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_{-1}} = \frac{k_1 C_0}{k}$
En utilisant la condition x(t=0) = 0 : $\frac{k_1 C_0}{k} + A \exp(-kt) = 0$, on obtient finalement :

$$\boxed{x = \frac{k_1 C_0}{k}[1 - \exp(-kt)]}$$

2ème méthode : pour les réactions équilibrées , il est intéressant d'introduire l'avancement à l'équilibre .
L'état d'équilibre est caractérisé par une absence d'évolution , ce qui se traduit mathématiquement par

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{equilibre} = 0 \quad , or \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_{equilibre} + (k_1 + k_{-1})x_{equilibre} = k_1 C_0$$

$$x_{équilibre} = \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_{-1}} = \frac{k_1 C_0}{k}$$

En reprenant la notation x_e pour $x_{équilibre}$ L'équation différentielle se reecrit :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = (k_1 + k_{-1})x_e \quad ou \quad \frac{dx}{dt} + k(x - x_e) = 0 \; soit \; \frac{dx}{dt} = -k(x - x_e)$$

Apres séparation des variables , par simple intégration on obtient alors

$$\int_{t=0}^{t=t} \frac{dx}{(x - x_e)} = -\int_{t=0}^{t=t} k dt$$

Ln $|(x-x_e)|$ – Ln $|- x_e|$ = - kt : on retrouve **$x = x_e [1 – \exp(-kt)]$**

▪Expression de α en fonction de t : on reporte l'expression de x dans celle de α ...
$\alpha = [\alpha]_\alpha \, l \, (C_0 – x) \, M + [\alpha]_\beta \, l \, x \, M$
Or $\alpha_0 = [\alpha]_\alpha \, l \, C_0 \, M$: $\alpha = \alpha_0 + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \, l \, M \, x$
Et : $\alpha_e = \alpha_0 + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \, l \, M \, x_e$

On en déduit

$$\alpha - \alpha_e = ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \, l \, M \, (x - x_e) \quad ou \quad \alpha - \alpha_e = \frac{\alpha_e - \alpha_0}{x_e}(x - x_e)$$

$$\boxed{\boldsymbol{\alpha - \alpha_e = (\alpha_e - \alpha_0)\,[\exp(-kt)]}}$$

3ème méthode : on peut chercher à exprimer directement l'équation différentielle vérifiée par α :
A partir des expressions :
$\alpha = [\alpha]_\alpha \, l \, (C_0 – x) \, M + [\alpha]_\beta \, l \, x \, M$
$\alpha_0 = [\alpha]_\alpha \, l \, C_0 \, M$:
$\alpha_e = \alpha_0 + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \, l \, M \, x_e$ et $x_e = k_1 C_0 / k$
On obtient $\alpha - \alpha_0 = ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha) \, l \, M \, x = (\alpha_e - \alpha_0) \, x / x_e$: $x = x_e \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_e - \alpha_0}$

D'où $\frac{dx}{dt} = \frac{x_e}{\alpha_e - \alpha_0}\frac{d\alpha}{dt}$ et
$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 C_0$ équivaut à $\frac{x_e}{\alpha_e - \alpha_0}\frac{d\alpha}{dt} + (k_1 + k_{-1})x_e \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_e - \alpha_0} = k_1 C_0$

$$\frac{d\alpha}{dt} + k\alpha = k_1 C_0 \frac{\alpha_e - \alpha_0}{x_e} + k\alpha_0 = k(\alpha_e - \alpha_0) + k\alpha_0$$

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} + k\alpha = k\alpha_e}$$

Quelle que soit la méthode , il est impératif d'établir l'équation différentielle vérifiée par x et de connaitre x_e

▪Exploitation des résultats expérimentaux
L'état d'équilibre est nécessairement observé au bout d'un temps infini : on considère ici que pour t = 3600 s , l'équilibre est effectivement atteint , soit $\alpha_e = 19°$
On trace les variations de $Ln(\alpha - \alpha_e)$ en fonction de t.

On obtient une droite : le modèle est validé et le coefficient directeur s'identifie à – k = - (k_1+ k_{-1})
Soit **$k_1 + k_{-1} = 2{,}58.10^{-3}\ s^{-1}$**

Pour déterminer les valeurs des deux constantes , il faut revenir à l'état d'équilibre :
On a caractérisé l'état d'équilibre par $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{equilibre} = 0$, ce qui a conduit à $x_e = \frac{k_1 C_0}{k}$
Et d'autre part $\alpha_e = \alpha_0 + ([\alpha]_\beta - [\alpha]_\alpha)\ l\ M\ x_e$

A.N. $a_e = 19{,}0\ °$ $M = 180\ gmol^{-1}$ $C_0 = 1{,}01.10^{-3}\ molcm^{-3}$: $x_e = 6{,}48.10^{-4}\ mol$ et $k_1 = 1{,}655.10^{-3}\ s^{-1}$

$k_1 = 1{,}65.10^{-3}\ s^{-1}$, $k_{-1} = 9{,}25.10^{-4}\ s^{-1}$

Correlation avec la question précédente
On a $\frac{dx}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[\alpha - D - glucopyranose] - k_1[\beta - D - glucopyranose]$
L'équilibre est caractérisé par
Soit $k_1\ [\alpha - D - glucopyranose]_{eq} - k_1[\beta - D - glucopyranose]_{eq} = 0$:

$$K° = \frac{[\beta - D - glucopyranose]_{eq}}{[\alpha - D - glucopyranose]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

A partir des valeurs de k_1 et k_{-1} on obtient $\frac{k_1}{k_{-1}} 1{,}78$, ce qui est compatible avec la valeur K° = 1,75

Q4. Conformément à l'énoncé , on peut identifier
k à la constante de de vitesse sans catalyse
$k_h[H_3O^+]$ à la constante de vitesse avec une catalyse acide
$k_w[HO^-]$ à la constante de vitesse avec une catalyse basique

Q5. En solution aqueuse , à l'équilibe , on a $[H_3O^+][HO^-] = K_e$
En posant $h = [H_3O^+]$, la constante de vitesse peut se reécrire

$$k = k_0 + k_h\, h + k_w \frac{K_e°}{h}$$

D'où

$$\frac{dk}{dh} = k_h - k_w \frac{K_e°}{h^2}$$

La constante passe par un extremun pour dk/dh = 0 :

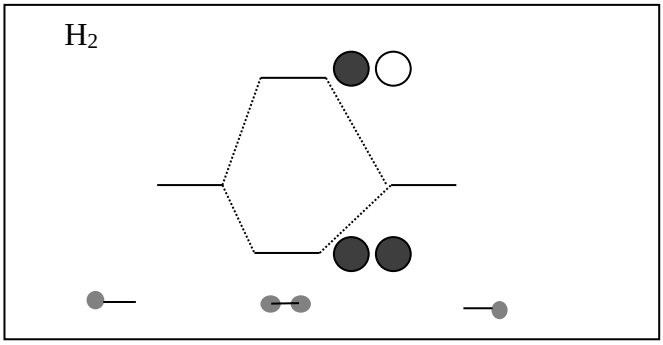
$$\frac{dk}{dh} = 0 \iff k_h - k_w \frac{K_e°}{h^2} = 0 \Leftrightarrow h^2 = \frac{k_w}{k_h} K_e°\ soit\ \boxed{pH = \frac{1}{2} log\left(\frac{k_w}{k_h}\right) + \frac{1}{2} pKe}$$

Pour cette valeur de pH , la valeur de k est minimale , ce qui peut se traduire par une efficacité minimale de de la catalyse à ce pH .

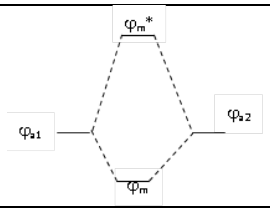
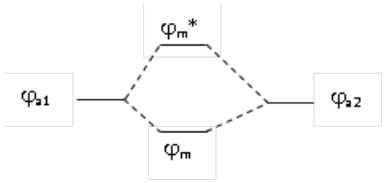
Deuxième partie : OM de B_2H_6

Le fragment BH_2 coudé

Q6. Cf cours :



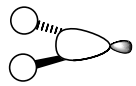
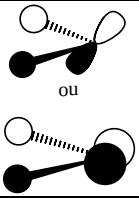
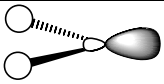
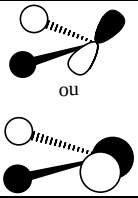
Dans le fragment , la distance entre les 2 atomes d'hydrogène est supérieur à celle de la molécule : le recouvrement entre le sorbitales atomiques 1s diminue et donc l'écart énergétique OM-OA aussi .

	
Fort Recouvrement	***Faible recouvrement***
H-H	***H……H***

Q7. Pour déterminer les OM de BH_2 on le décompose en deux fragments : B et H—H .
Les orbitales à considérer sont les orbitales de valence du bore (2s et 2p) et les orbitales σ et σ* pour le fragment H—H.
Cette question a été résolue en cours (OM de H_2O) . Les arguments de symétrie permettent de conclure que les interactions possibles sont les suivantes :

$2s$ (B) - $2p_y$ (B) – σ (H—H)
$2p_x$ (B) – σ* (H—H)
Pas d'interaction impliquant $2p_z$ (B)

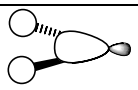
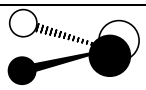
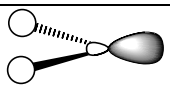
Q8. Les labels de symétrie sont précisés par rapport aux plans de symétrie du fragment BH_2 : plan xy et plan yz

Energie des OM	- 21,2 eV	-12,2 eV	- 8,55 eV	1,5 eV	4,6 eV	5,6 eV
Symétrie / xy	S	S	S	A	S	S
Symétrie / yz	S	A	S	S	S	A
Représentation						
	liante		Non liante		Anti liante	

Q9. Pour le fragment , on compte au total 3 + 2 = 5 électrons de valence , soit la configuration électronique : $OM_1^2\ OM_2^2\ OM_3^1$

Fragment B_2H_4

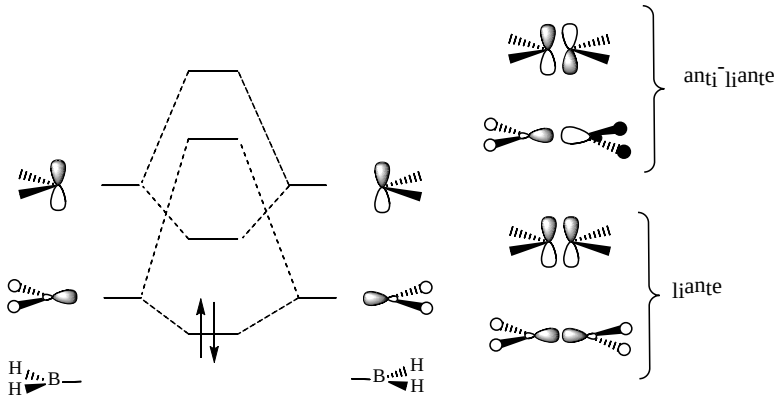
Q10. Conformement à ce qui a été vu à la question 2 , on obtient

	OM1	OM2	OM3	OM4
OM de BH_2				
Symétries	SS	SA	SS	AS

Ainsi , à partir des arguments de symétrie , il apparait que
Les orbitales OM2 et OM4 ne peuvent interagir qu'entre elles : ce qui se traduit par 2 interactions à 2 orbitales identiques pour construire les OM de B_2H_4
Les orbitales OM1 et OM3 peuvent interagir , ce qui conduira à une interaction à 4 orbitales

Q11. Les orbitales les plus basses en énergie de chaque fragment BH_2 sont les orbitales OM_1 et OM_2 ; elles sont **principalement développées dans la région entre B et H** : elles contribuent aux liaisons B-H .

Q12. Finalement , pour construire les orbitales de B_2H_4 on ne considère que les orbitales non liantes des fragments BH_2 .
On est alors ramené à 2 interactions à 2 orbitales identiques ; on peut tracer le diagramme d'interaction suivant :



Pour la position relative des OM de B_2H_4 , on utilise le fait qu'une orbitale liante est plus basse en énergie qu'une orbitale anti-liante .

On compte au total **2** électrons à répartir : ***1 seul électron présent sur l'OM3 de chaque fragment BH_2*** .
Ces deux électrons se retrouvent sur l'orbitale la plus basse en énergie : cf diagramme ci-dessus .

Q13. Les 2 orbitales liantes obtenues lors des interactions entre les orbitales OM3 et OM4 des deux fragments BH_2 sont essentiellement développées dans la région entre les deux atomes de bore avec respectivement un recouvrement axial et un recouvrement latéral .
Ce sont ces orbitales qui vont permettre de décrire la liaison entre les deux atomes de bore .
Cependant , une seule est occupée : à partir du diagramme des OM , on peut conclure , qu'il n'y a qu'une seule liaison entre les 2 atomes de bore (c'est une liaison de type σ)

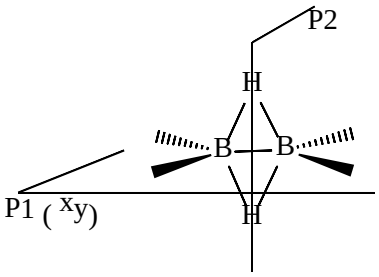
C. Diborane B_2H_6

Q14. le choix des fragments est guidé d'une part par les arguments de symétrie et d'autre part par le fait qu'on connaisse leurs orbitales .
La suite logique de l'exercice consiste donc à prendre comme fragments :

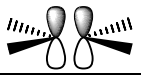
B_2H_4 et H_2 étiré

Les éléments de symétrie de B_2H_6 avec en particulier le plan médiateur de la liaison B-B qui contient H---H confirment bien ce choix .

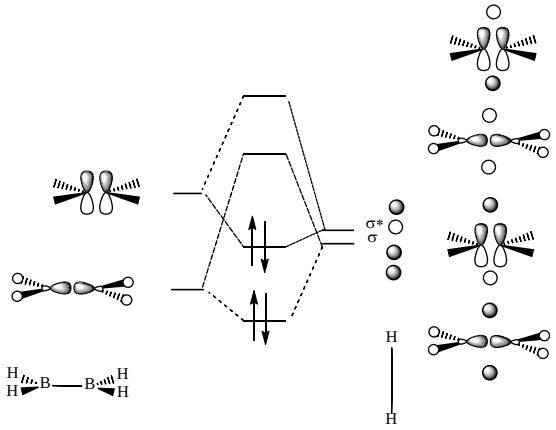
Q15. Le plan médiateur P2 est un élément de symétrie essentiel : il constitue un des plans « bien choisi » . L'autre plan à considérer est le plan contenant B_2H_4 (soit le plan xy en conservant les orientations de début d'énoncé)



En se limitant **aux orbitales liantes de B_2H_4** , l'analyse des symétries par rapport à ces deux plans conduit à

	Fragment B_2H_4		Fragment H---H	
	OM'1	OM'2 		
P1(xy)	S	A	S	A
P2 (xz)	S	S	S	S

On en déduit que pour construire les OM de B_2H_6 , on n'a que 2 interactions à 2 orbitales à considérer :
σ (H---H) - OM'1 et σ* (H---H) - OM'2.
D'où le diagramme d'interaction :

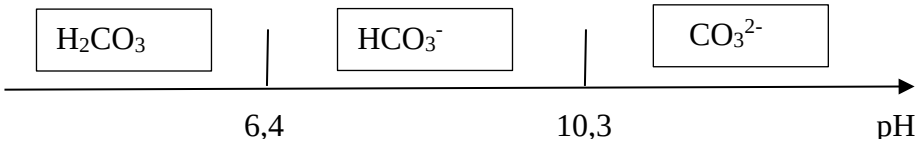


Q16.Le fragment B_2H_4 n'apporte que **2** électrons , on compte donc au total 2 + 2 * 1 = 4 électrons . Ils sont décrits par les deux orbitales les plus basses en énergie , cf diagramme ci-dessus .
Pour la HO , on constate qu'elle est fortement développée entre les atomes de bore et les deux atomes d'hydrogène en pont . On peut donc envisager des liaisons entre B et H , comme la structure de Lewis proposée l'indique .

Troisième partie : Etude de la méthanisation (G2E , 2022)

Partie 1 : Etude des réactions en solution aqueuse dans le méthaniseur

Q17.L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est la base du coule H_2CO_3 / HCO_3^- et l'acide du couple HCO_3^- / CO_3^{2-} : c'est donc une espèce amphotère .



Q18.On utilise une solution tampon pour fixer le pH (rôle) .

Par définition , une solution tampon est une solution dont le pH ne varie (pratiquement) pas par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution .

Une solution tampon est obtenue usuellement en mélangeant en quantités égales un acide et sa base conjuguée : ces conditions sont bien réalisées pour la solution introduite dans le méthaniseur .

Q19 . Si la solution en HCO_3^- et CO_3^{2-} est concentrée , l'évolution de la solution contenue dans le méthaniseur est modélisée par la réaction (prépondérante) d'équation-bilan :

$$HCO_3^- + H_2CO_3 \rightleftarrows H_2CO_3 + HCO_3^- \quad K° = 1$$

Cette réaction ne modifie pas les concentrations des espèces impliquées , aussi
$[HCO_3^-]_{eq} = [HCO_3^-]_{ini}$ et $[H_2CO_3]_{eq} = [H_2CO_3]_{ini}$
Or $[H_2CO_3]_{ini} = [HCO_3^-]_{ini}$, aussi pH = pKa (H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,4

En se référant au diagramme de prédominance de l'acide butanoïque , il apparait qu'à pH = 6,4 (> pKa) , l'acide butanoïque se trouve sous la forme de sa base conjuguée $C_3H_7COO^-$.

Q20.La question revient à déterminer si le butanoate de sodium précipite ou pas dans le méthaniseur , autrement dit ***si la condition de précipitation $Q_r > K_s$ est vérifiée ou pas*** .
$Q_r = [C_3H_7COO^-]\,[Na^+] = 0,01 * 0,04 = 4.10^{-4}$

Détermination de K_S : par définition K_S est la constante d équilibre de la réaction

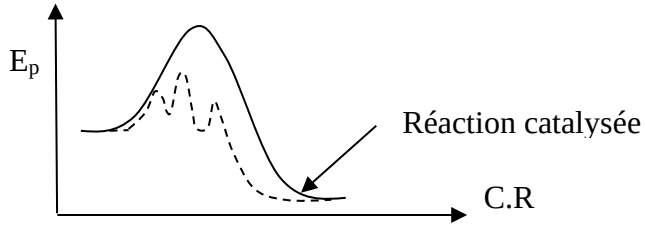
$$C_3H_7COONa_{(s)} \rightleftarrows C_3H_7COO^- + Na^+$$

Dans le méthaniseur les ions issus de cette réaction de dissolution n'évoluent pas :on a alors
$s = [C_3H_7COO^-]$, $s = [Na^+]$ et $K_S = s^2 / C°^2$ ou par abus d'écriture $K_s = s^2$, s désignant la solubilité molaire .
Par ailleurs $s_{massique} = M\ s$
On en déduit $s = 22 / 110,0 = 0,2\ molL^{-1}$ et $K_S = 2.10^{-2}$

Conclusion : $Q_r < K_S$: **le butanoate de sodium ne précipite pas dans le méthaniseur** .

Partie 2 : etude thermodynamique de la méthanisation

Q21. En présence d'un catalyseur , le chemin réactionnel est différent un catalyseur a pour rôle d'accélérer la réaction , ce qui revient à diminuer l'énergie d'activation .



Un catalyseur n'a aucun effet sur l'aspect thermodynamique .

Q22a.D'apres la règle de Hess : $\Delta_r H° = \Sigma \overline{\nu_i} \Delta_f H_i^\circ$ = **+ 77,2 kJmol^{-1}**

Par définition $\Delta_r S° = \Sigma \overline{\nu_i} S_i^\circ$ = **+117,3JK^{-1}mol^{-1}**

$$\Delta_r S° > 0 : en\ accord\ avec\ l'augmentationdu\ nombe\ d'entités$$

Q22b.En se plaçant dans le cadre de la méthode d'Ellingham :

$\Delta_r G°$ (313 K) = $\Delta_r H°(298) - 313 * \Delta_r S°(298)$ **$\Delta_r G°(313\ K) = +\ 40{,}5$ kJmol^{-1}**

Q23a.Pour la réaction i $\Delta_r G_i = \Delta_r G_i° + RT\ Ln Q_{ri}$

En affectant à toutes les espèces (sauf H_2) une activité égale à 1 : $\Delta_r G_i = \Delta_r G_i° + \overline{\nu_{H2i}} RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)$

Soit : $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1° + 2\ RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)$

$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2° + 3\ RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)$

$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3° + 2\ RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)$

$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_1° - 4\ RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P°}\right)$

Q23b. La droite c est la seule courbe à avoir un coefficient directeur négatif : elle est associée à la réaction 4

Les droites a et d sont parallèles : elles correspondent aux réactions 1 et 3 . De plus $\Delta_r G_1^\circ$ = 40,5 < 48,1 kJmol^{-1} : Courbe a : réaction 3 courbe d : réaction 1 .

En conclusion :

Courbe	a	b	c	d
Réaction	3	2	4	1

Q23c. La courbe horizontale d'équation $\Delta_r G = 0$ permet de déterminer pour chaque réaction la pression de H_2 pour laquelle l'équilibre est atteint.

$P_{H2\ ,\ eq} = P_{H2}$ pour laquelle la courbe associée à la réaction coupe la droite horizontale .

Q24. Pour la réaction i , on a $\Delta_r G_i = \overline{\nu_{H2i}} RTLn\left(\frac{P_{H2}}{P_{H2\ ,eq\ i}}\right)$

La condition d'évolution d'un système chimique s'écrit $\Delta_r G\ d\xi < 0$ et une évolution dans le sens direct ($d\xi > 0$) suppose $\Delta_r G < 0$

Pour les réactions 1,2, 3 (H2 produit et doc coefficient stoechiométrique >0) , une évolution dans le sens direct suppose **$P_{H2} < P_{H2\ eq}$**

Pour la réaction 4 , l'évolution dans le sens direct suppose **$P_{H2} > P_{H2\ eq}$**

Pour que toutes les réactions aient lieu dans le sens direct , la pression en dihydrogène doit finalement vérifier :

$P_{H2\ eq\ 4} = 10^{-6}$ bar $< P_{H2} < P_{H2\ eq\ 2ou\ 3} = 3.10^{-4}$ bar .

Q25. La méthanisation présente l'inconvénient majeur de dégager du CO_2 et la production de H_2 gazeux pose des problèmes de sécurité.

Partie 3 : Valorisation du méthane par combustion

Q26. Soit Q_{eau} l'énergie thermique nécessaire à l'élévation de température de l'eau , il s'agit du transfert thermique associé à la transformation physique

Eau
20°C , P=1bar → Eau
100°C , P=1bar

D'apres le premier principe , la pression étant constante : $Q_{eau} = \Delta H$
Soit en utilisant la capacité thermique massique de l'eau C_{pm} supposée indépendante de T
$Q_{eau} = m_{eau}\, C_{pm}\, \Delta T$

D'autre part , soit Q l'énergie thermique associée à la combustion du méthane , transformation chimique modélisée selon

CH_4 , O_2
20°C , P=1bar
$\xi = 0$ → Mélange réactionnel apres combustion
20°C , P=1bar , ξ

$Q = \xi\, \Delta_r H°$

En considérant que la réaction de combustion est totale et que le dioxygène est introduit en excès :
$\xi = n(CH_4)$
Par ailleurs , on considère également que la méthanisation est totale , l'eau étant en excès ; on a alors
$n(CH_4) = 3n.n_0$ avec n_0 =quantité de matière d'amidon.
La masse molaire de l'amidon s'exprime selon $M = n\,[M(C_6H_{10}O_5)] = 162\ n\ gmol^{-1}$

On en déduit $n(CH_4) = m(CH_4) = 3n\frac{m}{162\,n} = \frac{m}{54}$ m : masse d'amidon exprimée en g

En conclusion , la condition cherchée s'écrit $-Q = Q_{eau}$, soit $\boxed{\boldsymbol{m_{eau}C_{pm}\Delta T = -\frac{m}{54}\Delta_r H°}}$

A.N. **m = 5,0 g**

Partie 4 : Etude de la cinétique bactérienne lors de la méthanisation

Q27. Par définition , la vitesse de disparition du substrat s'exprime selon $v_d = -\frac{d[S]}{dt}$ et d'après le mécanisme proposé

$$\boxed{-\frac{\boldsymbol{d[S]}}{\boldsymbol{dt}} = \boldsymbol{r_1 - r_{-1}}}$$

Q28. L'application de l'AEQS à ES conduit à $r_1 - r_{-1} - r_2 = 0$ soit $r_1 - r_{-1} = r_2$
Par conséquent $\boxed{\boldsymbol{v_d = r_2}}$

Q29. Chaque étape d'un mécanisme étant élémentaire , sa loi de vitesse suit la loi de Van't Hoff .
On obtient à partir de l'AEQS : $k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$
En reportant cette relation dans celle de conservation de la matière :

$$\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}[ES] + [S] + 2\,[ES] = [N]_0$$

$[ES] = \frac{[N]_0[S]-[S]^2}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}+2[S]}$; on pose $\boxed{\boldsymbol{K_M = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}}}$

La vitesse de disparition du substrat s'exprime finalement selon : $\boxed{v_d = k_2 \frac{[N]_0[S]-[S]^2}{K_M \quad +2[S]}}$

Q30. La concentration totale en biomasse vérifie l'équation : $\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} + 2\frac{d[ES]}{dt}$

D'apres le mécanisme proposé : $\frac{d[E]}{dt} = 2v_2 + v_{-1} - v_1$

L'application de l'AEQS à ES conduit à $v_1 - v_{-1} = v_2$ et $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

Dans ces conditions : $\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} = v_2 = k_2[S]\frac{[N]_0-[S]}{K_M+2[S]}$

D'autre part [B]= [E]+ 2 [ES]= $[N]_0$ – [S]

Ainsi : $\frac{1}{B}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{[N]0 - [S]}\, k_2[S]\frac{[N]_0-[S]}{K_M+2[S]}$: $\frac{1}{B}\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2[S]}{K_M+2[S]}$ et $\frac{1}{U} = \frac{2}{k_2} + \frac{K_M}{k_2}\frac{1}{[S]}$

Q31. D'après le mécanisme retenu , k_2 peut se déduire du graphe : $\frac{2}{k_2}$ s'identifie à l'ordonnée à l'origine de la droite .

Ordonnée à l'origine : 0,07854 jour : k_2 = 25,46 $jour^{-1}$ et $\boxed{\mathbf{T_D = 0{,}054 \text{ jour ou } 1h\ 20\ min}}$

Q32. K_M se déduit du coefficient directeur : K_M = coef . k_2 = 2 coef / ordonnée à l'origine

$\boxed{\mathbf{K_M = 441{,}6\ mgL^{-1} \text{ ou } 0{,}442\ gL^{-1}}}$

Or 2 $[S]_0$ = 3,14 gL^{-1}

Ainsi : **l'approximation K_M << 2 [S] n'est pas vérifiée en début de réaction**

L'approximation serait vérifiée si [S] > 2,21 gL^{-1} , ce qui suppose que $\boxed{\mathbf{[S]_0 > 2{,}21\ gL^{-1}}}$

Quatrième partie : Hydrates de sel (Mines -Ponts , MP , 2003)

Q33. On considère un échantillon de solide S anhydre de masse connue $m_0 = n_0 M_S$
On laisse s'établir l'équilibre , on pèse la totalité du solide à l'équilibre :

$m = m_S + m_{hydrate} = (n_0-\xi) M_S + xM_{hydrate} =(n_0-\xi) M_S + \xi(M_S + nM_{H2O}) = m_0 + n\xi M_{H2O}$

$n\xi$ représente le nombre de moles d'eau fixées , il se déduit d ela pression partielle en eau , nombre de moles qui peut se déduire de la pression partielle en eau . .
Le dispositif expérimental se limite à une balance de précision et à double pesée .

Q34. Par définition , la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur sans modifier l'état d'équilibre du système .
Si N désigne le nombre de paramètres intensifs caractéristiques du système et R le nombre de relations entre ces paramètres à l'équilibre , la variance v peut se calculer selon

V = N – R

Application :

	1er cas Existence d'un composé défini	2ème cas Existence d'une solution solide
Paramètres intensifs	T , P **N= 5** x_S , $x_{H2O\ (g)}$, $x_{hydrate}$	T , P **N= 5** x_S , $x_{H2O\ (solide)}$, $x_{H2O(g)}$
Relations à l'équilibre	K°(T) **R =4** x_S =1, $x_{H2O(g)}$ =1 , $x_{hydrate}$ = 1	K°(T) **R =3** $x_{H2O(g)}$ = 1 $x_S + x_{H2O\ (solide)}$ = 1
Variance	**1**	**2**

Q35 . La courbe fournie montre qu'à température fixée , la valeur de e est indépendnate de la pression partielle en H_2O : cela correspond au cas **d'existence du composé défini.**

Q36. Soit Δ_rG l'enthalpie libre du système siège de la réaction :

$S , nH_2O_{(s)} = n\ H_2O_{(g)} + S_{(s)}$

Les différents solides étant supposés non miscibles , on a

$$\Delta_r G = RTLn\left(\frac{Q_r}{K°}\right) = n\ RT\ Ln\left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2O,eq}}\right)$$

Par ailleurs , la coexistence des 3 phases (état d'équilibre) ne peut être envisagée que si $P_{H2O} = P_{H2O\ eq.}$
Enfin la condition d'évolution s'écrit : $\Delta_rG\ d\xi < 0$

Si $P_{H2O} > P_{H2O\ eq}$, $\Delta_rG > 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers l'hydrate solide de formule [S , n H_2O] .
D'apres la courbe n = 1 .
En conclusion , le système sera constitué de **[S , n H_2O] et de vapeur d'eau** .

Si $P_{H2O} < P_{H2O\ eq}$, $\Delta_rG < 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers le solide S .
le système est constitué de **S et de vapeur d'eau , il n'y a pas d'hydrate solide** .

Si $P_{H2O} = P_{H2O\ eq}$, le système est constitué de **S , vapeur d'eau et d'hydrate [S , H_2O]**

Etude isobare

Q37. La pression partielle de l'eau est fixée à 0,072 bar , valeur d'équilibre pour t = 165°C .
Pour une température différente de 165 °C , il ne peut pas y avoir équilibre.

Pour 165°C < t < 200°C , $\varepsilon = 0$, ce qui s'interprète par l'absence d'hydrate .
Le système est alors constitué du sel solide S et de vapeur d'eau .
On peut aussi noter que pour uen température de cet intervalle $P_{H2O,eq}$ (t) > 0,072 bar.

Pour t = 165°C , l'équilibre s'établit .
Le système est constitué de $H_2O_{(g)}$, S_{solide} et $[S,H_2O]_{solide}$

Pour 42°C < t < 165 °C , le palier à $\varepsilon = 1$ indique la présence de l'hydrate .
Autrement dit $P_{H2O} = 0,072$ bar > $P_{H2O\ eq}$ (t)
Le système est constitué de $H_2O_{(g)}$ et d'hydrate $[S,H_2O]_{solide}$

Pour t < 42°C, on observe un comportement analogue à celui observé t < 165°C
On en déduit la possibilité du solide [S , 2,67 H_2O] et
0,072 bar = P_{H2O}(equilibre) à t = 42°C pour la réaction

$$\mathbf{[S\ ,\ 2{,}67H_2O]_{(s)} = 2{,}67\ H_2O_{(g)} + S_{(s)}}$$

K° (42°C) = $0{,}072^{2{,}67} = 8{,}9.10^{-4}$

Formule du nouveau solide : **[S , 2,67H_2O] ou** [3**S , 8H_2O]**