DS n°3
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE
Calculatrice autorisée

Problème n°1 : Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol (CCINP PC 2024)

1 – Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircone, est considéré, au même titre que le charbon solide C(s), comme un support stable de différents catalyseurs métalliques et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircone est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (**1**), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction (**1**), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous :

$$CO_2(g) + 3\,H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \quad (\mathbf{1})$$

Q1. Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction (**1**). Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction (**1**)) ?

Q2. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H°_{(1)}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S°_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter les signes de ces valeurs.

Q3. Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter.

Q4. Définir le rendement r en méthanol formé au cours de la réaction (**1**). Exprimer la constante d'équilibre $K°_{(1)}$ de la réaction (**1**) en fonction de r, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol r, exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $r(T)$ sont représentées **figure 1** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

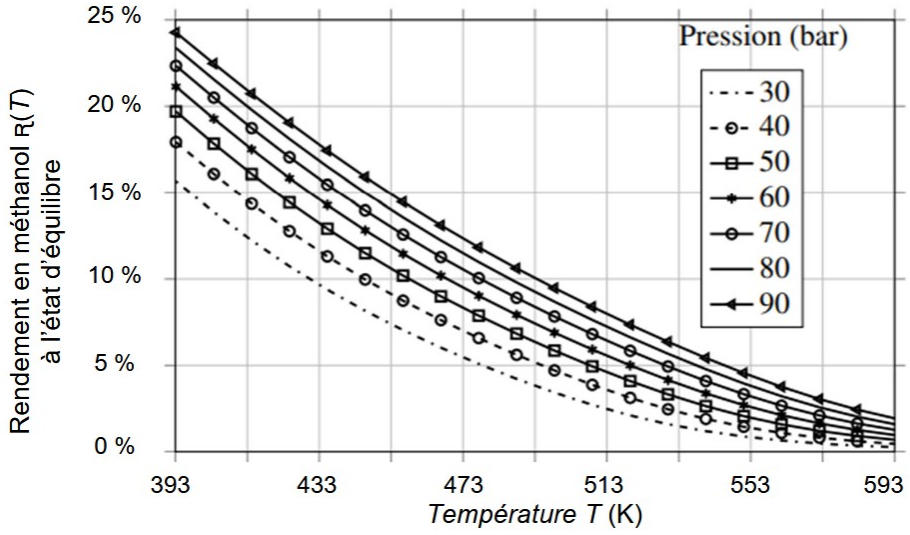


Figure 1 – Courbes représentatives du rendement en méthanol $r(T)$, à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

Q5. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol r à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Q6. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol r, à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 2** représente l'évolution du rendement en méthanol r, mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (**1**). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

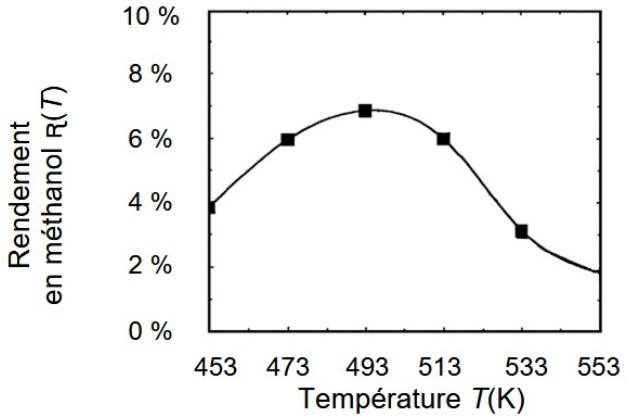


Figure 2 – Rendement en méthanol $r(T)$, en fonction de la température T, mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (**1**)

Q7. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $r(T)$, représentée **figure 2**.

Le rendement en méthanol r est également affecté par la réaction secondaire (**2**), d'équation-bilan suivante :

$$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g) \quad (\mathbf{2})$$

La sélectivité S_{Pi}, d'un des produits P_i, formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit P_i, notée n_{Pi}, sur la quantité de matière totale en produits de réaction Σn_{Pi} :

$$S_{Pi} = \frac{n_{Pi}}{\sum n_{Pi}}$$

La **figure 3** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température T des sélectivités en méthanol S_{CH3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO2}.La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.
On note $\xi_{(1)}$ et $\xi_{(2)}$, respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (**1**) et (**2**), n_0 la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone CO_2.

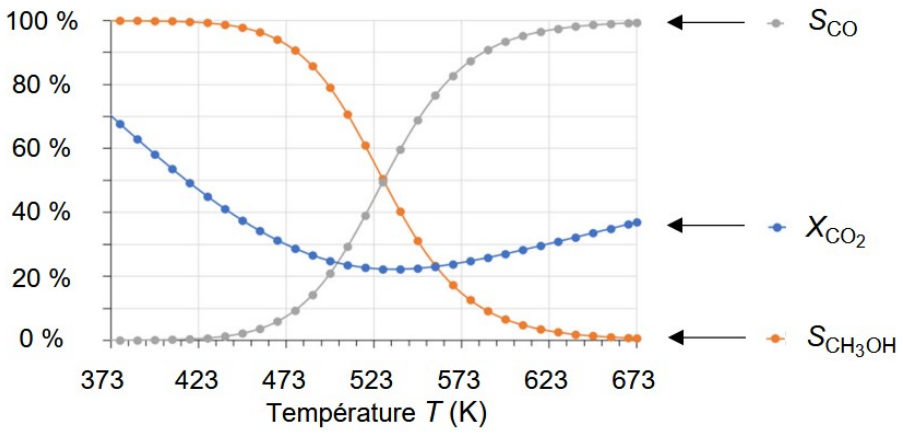


Figure 3 – Influence, à l'état d'équilibre, de la température T sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO2} et les sélectivités S en méthanol S_{CH3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2.

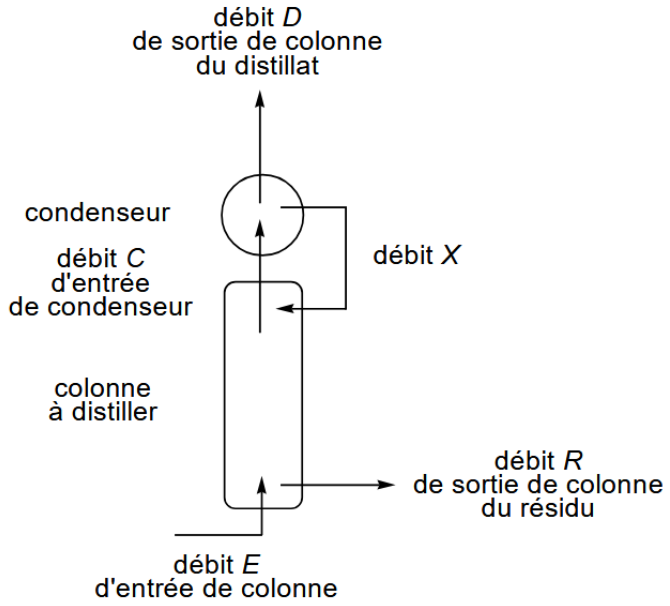
Q8. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO2}. À partir des informations de la **figure 3**, interpréter son évolution en fonction de la température T. Quelle information sur la réaction (**2**) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 3** ?

2 – Étude du procédé industriel de rectification continue

Le processus de distillation fractionnée industrielle ou rectification continue, d'un mélange équimolaire eau/méthanol issu de la réaction (**1**), se fait selon le procédé suivant :

- introduction, dans une colonne à distiller, d'un mélange équimolaire eau/méthanol ;
- à l'issue de la rectification continue, le distillat présente une fraction massique en l'un des constituants du mélange, noté **1**, égale à 95 % ;
- le résidu de distillation, recueilli en bas de colonne, présente une fraction massique égale à 99 % en l'autre constituant du mélange, noté **2** ;
- une partie des vapeurs recondensées du distillat sont réintroduites dans la colonne au niveau d'une unité appelée condenseur. Cette opération assure, à chaque étage de la colonne, un flux de vapeur ascendante et de liquide descendant.

Le schéma simplifié du procédé de rectification continue du mélange équimolaire eau/méthanol dans lequel apparaissent les débits massiques utiles est représenté **figure 4**.



D : débit massique de sortie de colonne du distillat de fraction massique 95 % en composé **1**.

X : débit massique de la partie des vapeurs recondensées du distillat et réintroduites dans la colonne au niveau du condenseur.

C : débit massique d'entrée dans le condenseur (C = 7 000 kg·h^{-1}).

R : débit massique de sortie de colonne du résidu de fraction massique 99 % en composé **2**.

E : débit massique d'entrée de colonne du mélange équimolaire eau/méthanol (*E* = 5 000 kg·h^{-1}).

Le taux de reflux, noté τ_{reflux}, est défini par le rapport des débits massiques $\frac{X}{D}$.

Figure 4 – Schéma simplifié du procédé de rectification continue

Q9. Représenter l'allure du diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange eau/méthanol, espèces supposées miscibles à l'état liquide en toutes proportions et ne présentant pas de mélange homoazéotrope. Indiquer, pour chaque domaine, la nature ainsi que la composition des phases en présence et nommer les courbes séparant les différents domaines.

Q10. Interpréter, à l'aide du diagramme représenté, la distillation fractionnée d'un mélange eau/méthanol. Préciser la composition du distillat et celle du résidu pour une distillation qui serait menée jusqu'à son terme.

Aide pour Q11. : En régime stationnaire pour chaque élément de l'installation (colonne à distiller et condenseur) et pour l'installation complète, il y a :

- *conservation du débit massique total (c'est à dire que la somme des débits massiques entrants est égale à la somme des débits massiques sortants)*
- *conservation du débit massique relatif à chaque espèce (ici méthanol et eau).*

Q11. Déterminer un ordre de grandeur des débits massiques *R* et *D* ainsi que du taux de reflux τ_{reflux}.

Données :

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ et entropie molaire standard $S_m°$ à 300 K, supposées indépendantes de la température

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	–400		-200	–240
$S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	220	130	240	190

Masses molaires et températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous pression standard P°

	CH_3OH	H_2O
Masse molaire (g·mol^{-1})	32	18
Température d'ébullition (°C)	65	100

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}

Problème n°2 : Applications de la pervaporation à l'élimination d'eau (Mines-Ponts PC 2025)

La pervaporation est une alternative complémentaire à la distillation, qui est notamment bien adaptée à l'extraction d'un composé minoritaire. Elle permet alors une économie d'énergie importante par rapport à la distillation. Nous allons nous intéresser à l'application de la pervaporation dans deux procédés visant l'élimination d'eau dans un mélange : l'obtention d'éthanol absolu à partir d'un mélange eau-éthanol et le déplacement d'un équilibre d'estérification.

Développée depuis les années 1960 à la fois aux USA et en Europe, la pervaporation est historiquement un procédé de séparation de mélanges liquides ; elle met à profit le transfert sélectif de matière à travers une membrane polymère organique ou inorganique de type zéolithe. Au cours de cette opération, le flux de matière qui traverse la membrane est vaporisé puis récupéré en aval, en général par condensation sur une paroi froide : le liquide obtenu est appelé perméat ou pervaporat. Le liquide resté en amont est enrichi en composé ayant le moins diffusé au travers de la membrane : il est appelé rétentat.

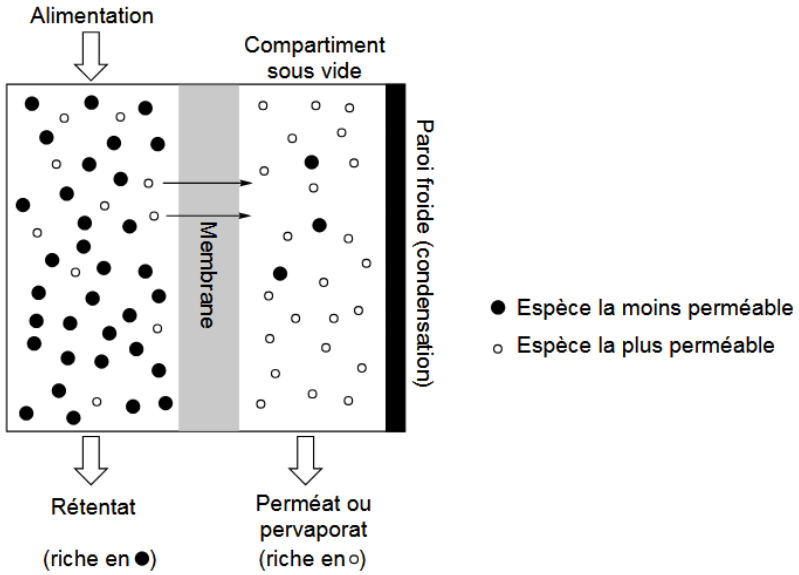


Figure 1. Schéma de principe de la pervaporation.

Par rapport à la distillation, la pervaporation est particulièrement intéressante pour la séparation de composés ayant des volatilités voisines. En effet, alors que la distillation demande dans ce cas un nombre important de plateaux et un taux de reflux élevé entraînant une forte consommation énergétique liée aux vaporisations successives, la pervaporation permet, en un seul étage, de séparer majoritairement l'un des composés par vaporisation à travers la membrane, de préférence le composé minoritaire car la densité de flux est faible comparativement aux autres procédés membranaires.

Membrane de type zéolithe pour la pervaporation

Les zéolithes sont des aluminosilicates solides poreux appelés également tamis moléculaires : les molécules passant au travers des pores de la zéolithe peuvent être séparées selon leur taille, les plus petites progressant plus rapidement dans la membrane. Le flux de matière dépend du volume poreux, qui correspond en moyenne à 45 % du volume de la zéolithe. Nous nous intéressons plus particulièrement à une zéolithe de formule $Si_{96}O_{192}$ par maille, dont les paramètres de maille ont été déterminés (Tableau 1).

côtés (pm)			angles (°)		
a	*b*	*c*	α	β	γ
2000	2000	1300	90	90	90

Tableau 1. Paramètres de maille de la zéolithe de formule $Si_{96}O_{192}$.

Q1. Calculer la masse volumique de cette zéolithe (en $g \cdot cm^{-3}$).

Q2. Calculer le volume poreux V_p, exprimé usuellement en $cm^3 \cdot g^{-1}$ de la zéolithe.

À partir du volume poreux et d'analyses cristallographiques, il a été possible de déterminer le diamètre des pores les plus grands de différentes zéolithes (Tableau 2).

Zéolithe	Diamètre des pores (pm)
ZMS-5	560
Chabazite	380
Zéolithe Y	740
Zéolithe BETA	770

Tableau 2. Valeurs du diamètre des pores les plus grandes d'une série de zéolithes.

Q3. À partir des données en annexe, estimer la taille approximative d'une molécule d'eau (pour simplifier les calculs, on considérera l'eau comme une molécule linéaire).

Q4. Quelle(s) zéolithe(s) serai(en)t efficace(s) pour séparer un mélange eau-éthanol par pervaporation sur membrane zéolithe, sachant que la taille d'une molécule d'éthanol est de 0,47 nm ?

Application de la pervaporation à l'obtention d'éthanol absolu

La synthèse industrielle de l'éthanol conduit à l'obtention d'un mélange eau-éthanol de pourcentage massique allant de 10 à 25 % en éthanol suivant le procédé de synthèse. Pour obtenir de l'éthanol commercialisable, il est nécessaire de déshydrater la solution jusqu'à obtenir deux conditionnements usuels : l'éthanol à 95 % (en masse) et l'éthanol absolu (99,7 % en masse d'éthanol minimum). Dans un premier temps nous allons nous intéresser à la déshydratation de l'éthanol par distillation (Figure 2).

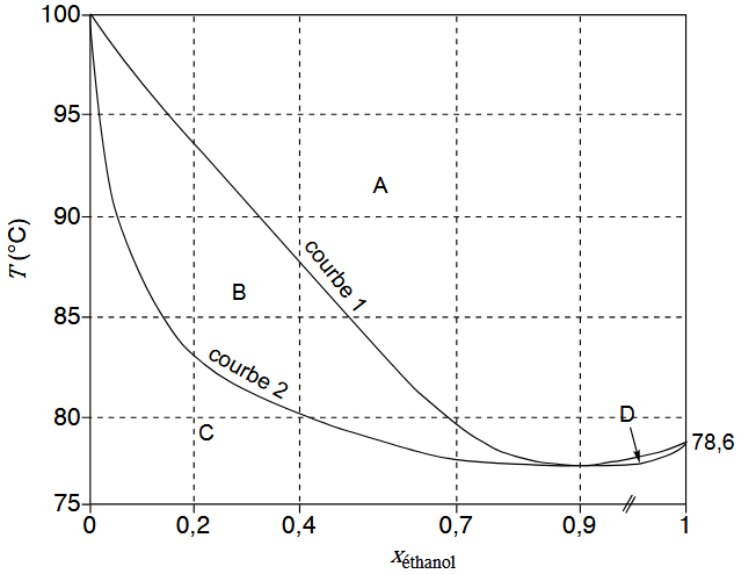


Figure 2. Diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol (P = 1 bar).

Q5. Nommer les courbes et attribuer les différents domaines (Figure 2). Justifier le qualificatif « homoazéotropique » associé au mélange eau-éthanol.

Q6. Donner l'allure des courbes d'analyse thermique des mélanges de fraction molaire en éthanol ($x_{\text{éthanol}}$) de valeurs 0,10 et 0,9 en précisant les températures aux changements de pente.

Q7. Établir la formule reliant la fraction massique en éthanol ($w_{\text{éthanol}}$) à sa fraction molaire ($x_{\text{éthanol}}$).

Q8. Estimer la valeur de la fraction massique en éthanol au minimum des courbes.

Q9. La distillation fractionnée d'une solution eau-éthanol obtenue industriellement permet-elle d'obtenir de l'éthanol à 95 % en masse ou de l'éthanol absolu ? Justifier.

Afin d'évaluer l'efficacité des techniques de pervaporation et de distillation, il est courant d'utiliser un graphique commun aux deux techniques donnant l'évolution de la fraction massique w'_i d'une espèce i transférée en aval du procédé (pervaporat ou distillat respectivement) par rapport à la fraction massique w_i introduite en amont du procédé. Ces graphiques ont été tracés dans le cadre de l'élimination de l'espèce eau de mélanges eau-éthanol dans le cas d'une pervaporation et d'une distillation simple (après un unique équilibre liquide/vapeur, Figure 3).

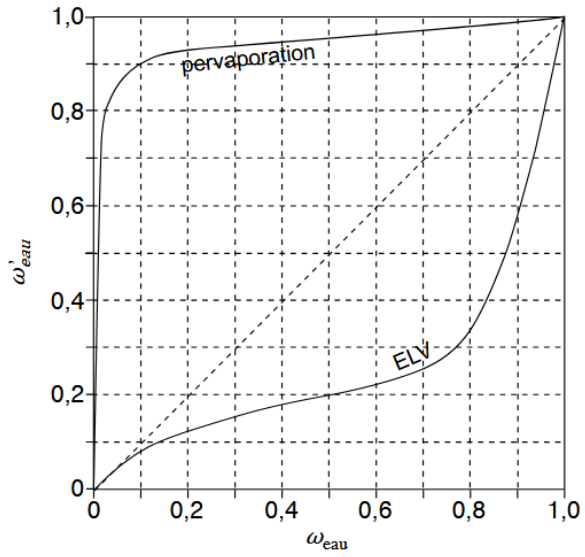


Figure 3. Fraction massique en eau w'_{eau} en sortie du dispositif dans la 1ère vapeur extraite pour la distillation (courbe du bas) et dans le pervaporat pour la pervaporation (courbe du haut) en fonction de la fraction massique en eau w_{eau} dans la solution eau-éthanol initiale.

Q10. Par les informations qu'elle apporte, à quelle courbe du diagramme binaire eau-éthanol s'apparente la courbe ELV (Équilibre Liquide-Vapeur, Figure 3) ?

Q11. Déterminer la fraction massique en éthanol $w'_{éthanol(1)}$ de la première vapeur issue de la distillation d'une solution initiale à 25 % en éthanol.

À partir de la courbe ELV (Figure 3), il est aussi possible de suivre la composition de la vapeur lors d'équilibres liquide/vapeur successifs dans une colonne à distiller.

Q12. En considérant que la vapeur de composition $w'_{éthanol(1)}$ précédente se recondense et qu'un nouvel équilibre liquide/vapeur s'établit dans la colonne, déterminer la fraction massique $w'_{éthanol(2)}$ en éthanol de cette nouvelle vapeur.

Q13. Une opération similaire peut-être réalisée en plusieurs fois jusqu'à ce que le système atteigne l'homoazéotrope. En faisant appel aux caractéristiques d'un homoazéotrope, indiquer comment retrouver sa composition massique sur le graphique (Figure 3).

Pour une même solution eau-éthanol initiale à 25 % en éthanol, la pervaporation donne un résultat différent de la distillation.

Q14. À partir du graphique (Figure 3), montrer qualitativement que la pervaporation permet d'éliminer plus efficacement l'eau du mélange considéré que la distillation.

Aide pour Q15. : en régime stationnaire, il y a :
- *conservation du débit massique total (c'est à dire que la somme des débits massiques entrants est égale à la somme des débits massiques sortants)*
- *conservation du débit massique relatif à l'eau.*

Q15. À partir de la Figure 4, déterminer le débit en entrée $D_{m,i}$ et le débit du pervaporat $D_{m,per}$ qui ont été nécessaires pour obtenir les fractions massiques affichées.

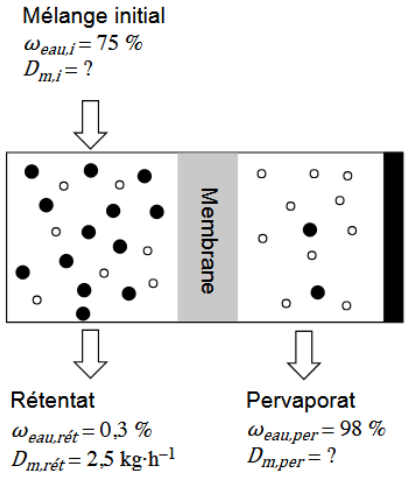


Figure 4. Caractéristiques en débit massique (D_m) et fraction massique de la pervaporation d'un mélange eau-éthanol.

Q16. Conclure quant à la composition de l'éthanol commercialisable par pervaporation de la solution initiale : éthanol à 95 % et/ou absolu ?

Application de la pervaporation à un déplacement d'équilibre

La pervaporation est une alternative intéressante à la distillation historiquement utilisée pour déplacer les équilibres de distillation (comme le Dean-Stark), tant en termes de nombre d'étapes de traitement qu'en coût énergétique.
Cette technique a été mise en œuvre pour le déplacement de l'équilibre d'estérification de l'acide propanoïque par le propan-1-ol.

Q17. Écrire l'équation de la réaction d'estérification entre l'acide propanoïque et le propan-1-ol en formule topologique.
Question neutralisée, réponse :

Q18. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K de cette réaction à partir des données thermodynamiques fournies en annexe.

Q19. Montrer que l'élimination d'eau est une stratégie intéressante pour favoriser la formation d'ester. La réponse sera argumentée en faisant appel à la notion de quotient réactionnel.

Dans le cadre d'une étude cinétique, l'estérification est modélisée par deux actes élémentaires de sens opposés, de constantes de vitesse k_1 dans le sens direct et k_{-1} dans le sens opposé. Les ordres partiels sont égaux à 1 pour l'alcool, l'acide carboxylique, l'eau et l'ester. La réaction se fait en présence d'un catalyseur (noté Cat), dont l'ordre partiel, noté n, caractérise la cinétique autant de l'étape directe que de l'étape indirecte. Les réactifs alcool et acide carboxylique sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

Q20. Exprimer la vitesse volumique v de formation de l'ester en fonction de la concentration en acide carboxylique, en alcool, en ester, en eau, en catalyseur et des constantes de vitesse k_1 et k_{-1}.

Afin de déterminer l'ordre partiel par rapport au catalyseur, différentes expériences ont été menées en faisant varier uniquement la concentration en catalyseur (Figure 5).

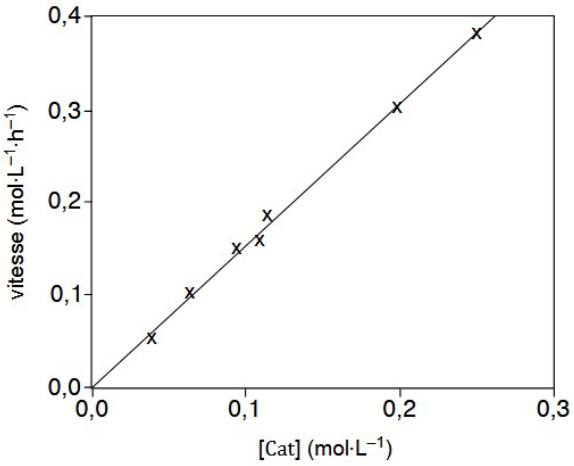


Figure 5. Variation de la vitesse de formation de l'ester avec la concentration en catalyseur.

Q21. Estimer l'ordre partiel par rapport au catalyseur.

La température impacte la cinétique de la réaction d'estérification. Dans le cadre de la réaction d'estérification étudiée, l'évolution du logarithme de la constante de vitesse k_1 en fonction de la température peut être modélisée par l'expression :

$$\ln k_1 = -\frac{5700}{T} + 10 \quad \text{avec } T \text{ la température en Kelvin.}$$

Q22. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'estérification.

Q23. En déduire que la loi cinétique globale de l'estérification répond à l'équation différentielle (1) :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \frac{n_0}{V}(1-X)^2[Cat] - k_{-1}\frac{n_0}{V}X^2[Cat] \qquad (1)$$

où X est le taux de conversion de l'acide carboxylique, n_0 la quantité initiale d'acide carboxylique et V le volume du milieu réactionnel (considéré comme constant).

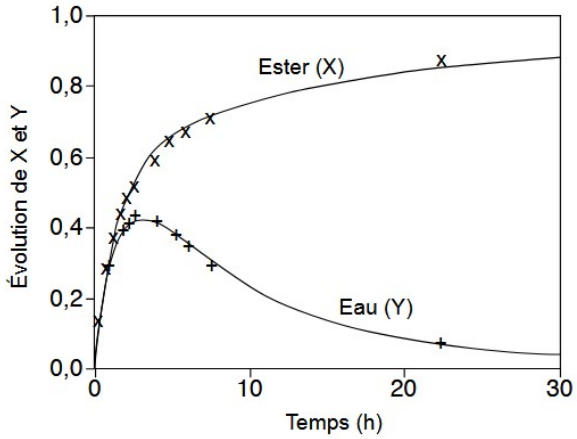
Lorsque l'estérification est menée en amont d'une membrane de pervaporation, qui permet d'extraire l'eau du milieu réactionnel, ce dernier peut être considéré comme étant le rétentat. Au bilan, sur un intervalle de temps dt, l'eau formée lors de l'estérification $dn_{eau\ formée}$ se répartit de la façon suivante : une partie $dn_{eau,rétentat}$ s'accumule dans le rétentat et l'autre partie traverse la membrane avec un flux ϕ dont l'étude montre qu'il est proportionnel à la quantité d'eau dans le rétentat :
$\phi = a.n_{eau,rétentat}$ avec ϕ en $mol \cdot s^{-1}$.

Q24. Montrer que la vitesse d'évolution globale de la quantité d'eau dans le rétentat au cours de l'estérification suit la loi cinétique (2) :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dX}{dt} - aY \qquad (2)$$

où X est le taux de conversion de l'acide carboxylique et Y le rapport de la quantité d'eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide carboxylique ($Y = n_{eau,rétentat}/n_0$).

La résolution numérique du système formé des équations (1) et (2) permet d'obtenir l'évolution au cours du temps du taux de conversion en ester et du rapport de la quantité en eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide (Figure 6).



Conditions expérimentales : mélange stœchiométrique des réactifs, APTS à 1 % en masse dans le mélange, T = 50 °C.

Figure 6. Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes théoriques donnant l'évolution du taux de conversion en ester (*X*) et du rapport de la quantité en eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide (*Y*) en fonction du temps.

Q25. Quel processus, de l'estérification ou de la pervaporation, impacte les premiers instants de l'évolution de la quantité d'eau ainsi que la fin de la courbe ? Justifier.

Q26. Estimer le rendement final en ester. Conclure sur l'efficacité de la pervaporation dans l'optimisation du rendement d'une estérification.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$

Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

espèce	propan-1-ol(ℓ)	acide propanoïque(ℓ)	propanoate de propyle(ℓ)	H_2O(ℓ)
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	–490	–280	–480	–290
$S_m°$ ($\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$)	160	160	260	70

Constantes physicochimiques et autres.

Masses molaires (g·mol^{-1}) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1 ; Si = 28

Densité de l'éthanol : $d = 0{,}8$

Rayons covalents : r(O) = 66 pm ; r(H) = 31 pm

Problème n°3 : Assimilation des nitrates chez les végétaux (Agro-Véto BCPST 2025)

L'assimilation des ions nitrate NO_3^- est un processus spécifique aux végétaux. Ces derniers doivent les convertir en ions ammonium NH_4^+.
Cette transformation nécessite de l'énergie et se réalise par deux étapes successives :

- la première permet la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- à l'aide de l'enzyme notée *Enz1* ;
- la seconde permet la transformation des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+ à l'aide de l'enzyme *Enz2*.

Q1. Déterminer, en justifiant, la nature de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- et des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+.

L'étude cinétique de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- catalysée par l'enzyme $Enz1$ est décrite dans les travaux de Fatima Naman (Fatima Naman, Mesures in vivo et in vitro de l'activité nitrate réductase dans les feuilles de la betterave à sucre, Actes Jnst. Agron. Veto (Maroc) 1997, Vol. 17 (2) : 95-101).
Le mécanisme réactionnel proposé par l'équipe de Fatima Naman est donné figure 1. Les constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires y sont également présentées. Les ions nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- sont notés respectivement S et P et l'enzyme *Enz1* est notée E. Les notations ES et ESS correspondent quant à elles à des complexes formés entre l'enzyme et une ou deux molécules de substrat S. La concentration en quantité de matière initiale en enzyme est notée $[E]_0$.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \quad (1)$$

$$S + ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} ESS \quad (2)$$

$$ES \xrightarrow{k_3} E + P \quad (3)$$

Figure 1 – Mécanisme réactionnel de la transformation des ions nitrate NO_3^- (S) en ions nitrite NO_2^- (P) catalysée par l'enzyme *Enz1* (E)

Q2. Rappeler les hypothèses de l'approximation des états quasi-stationnaires AEQS. En appliquant cette approximation aux complexes ES et ESS, exprimer la concentration en quantité de matière [ES] en fonction de la concentration initiale en enzyme $[E]_0$, de la concentration du substrat [S] et des constantes de vitesse impliquées dans le mécanisme.

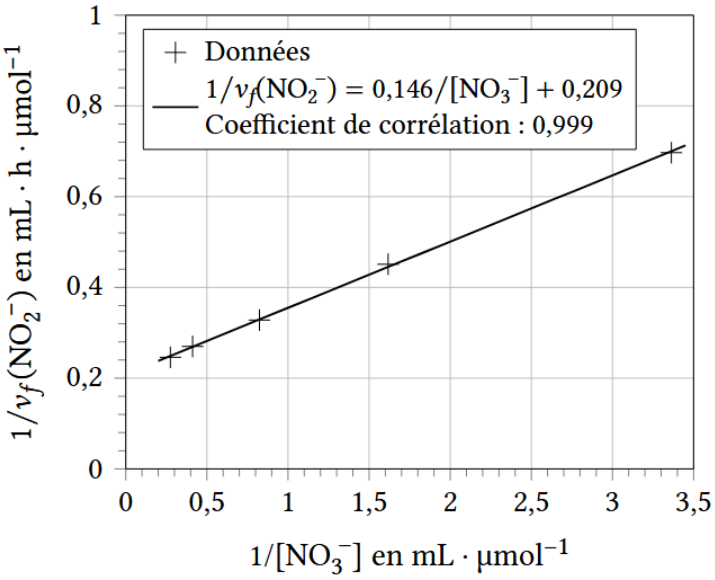
Q3. Montrer que la vitesse de formation du produit P s'exprime par : $v_f(P) = \dfrac{k_3 \times [E]_0}{1 + \dfrac{K_1}{[S]} + K_2 \times [S]}$

Identifier les constantes K_1 et K_2 en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires i.

Afin de déterminer les constantes K_1 et K_2, l'équipe de Fatima Naman a proposé deux modélisations linéaires (figures 2 et 3) permettant d'étudier l'influence de la concentration en ions nitrate NO_3^- sur la vitesse de formation des ions NO_2^-.

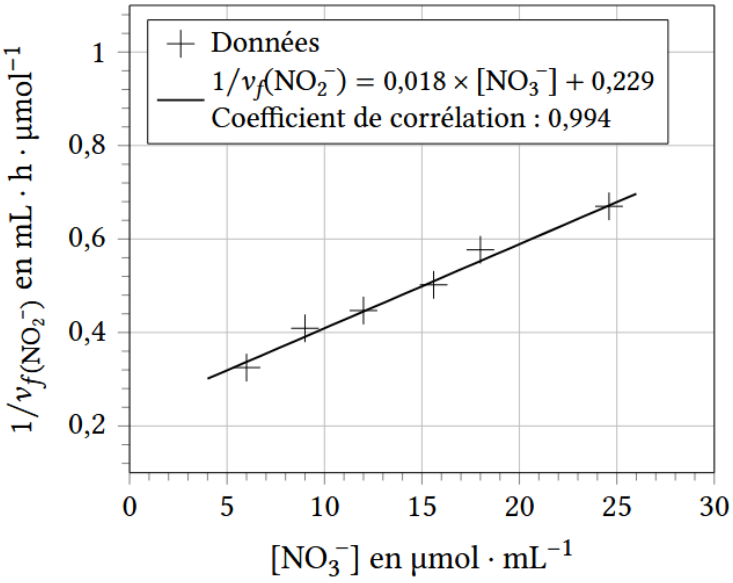
Q4. Commenter, à l'aide des figures 2 et 3, l'adéquation des deux modélisations avec les résultats expérimentaux.

Q5. Proposer, à l'aide des figures 2 et 3, une méthode de détermination des constantes K_1 et K_2. Les déterminer numériquement.



$1/[NO_3^-]$ (mL · µmol^{-1})	Résidu (mL · h · µmol^{-1})
0,275	$-3{,}15 \times 10^{-3}$
0,412	$8{,}52 \times 10^{-4}$
0,824	$-1{,}28 \times 10^{-3}$
1,617	$6{,}00 \times 10^{-3}$
3,363	$-2{,}42 \times 10^{-3}$

Figure 2 – Tracé de $1/v_f(NO_2^-)$ en fonction de $1/[NO_3^-]$ pour des concentrations faibles en ions NO_3^-



$[NO_3^-]$ (µmol · mL^{-1})	Résidu (mL · h · µmol^{-1})
6,0	$-1{,}20 \times 10^{-2}$
9,0	$1{,}80 \times 10^{-2}$
12,0	$2{,}00 \times 10^{-3}$
15,6	$-7{,}80 \times 10^{-3}$
18,0	$2{,}40 \times 10^{-2}$
24,6	$-1{,}80 \times 10^{-3}$

Figure 3 – Tracé de $1/v_f(NO_2^-)$ en fonction de $[NO_3^-]$ pour des concentrations fortes en ions NO_3^-

Une solution d'enzyme *Enz1* est préparée. L'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1* se définit comme la concentration en quantité de matière d'ions NO_2^- formés par l'enzyme *Enz1* par heure et par millilitre de solution S d'enzyme. Elle s'exprime en µmol $NO_2^- \cdot h^{-1} \cdot mL^{-1}$. La figure 4 illustre l'influence de la concentration en quantité de matière en ion nitrate sur l'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1*.

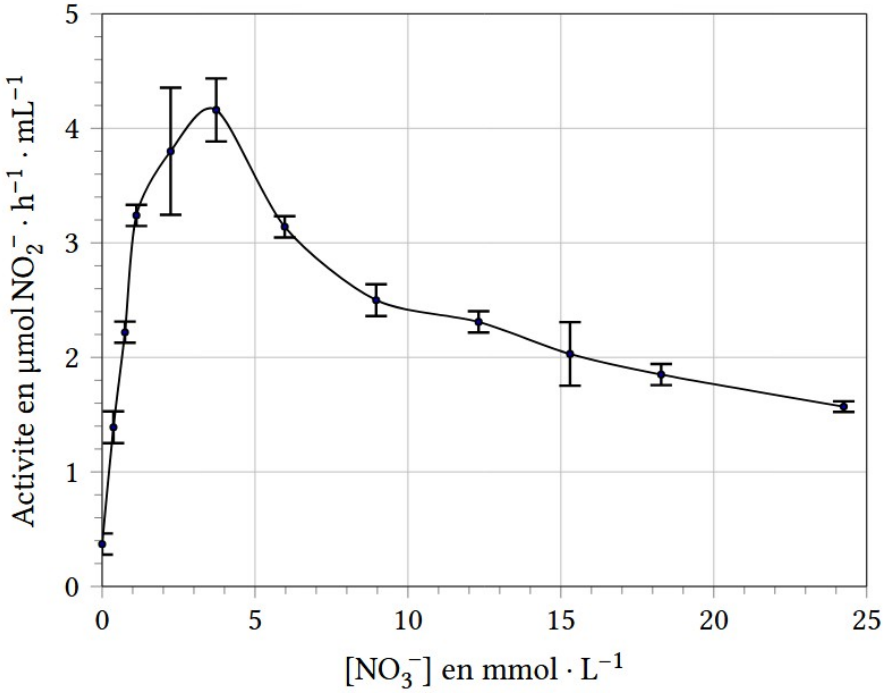
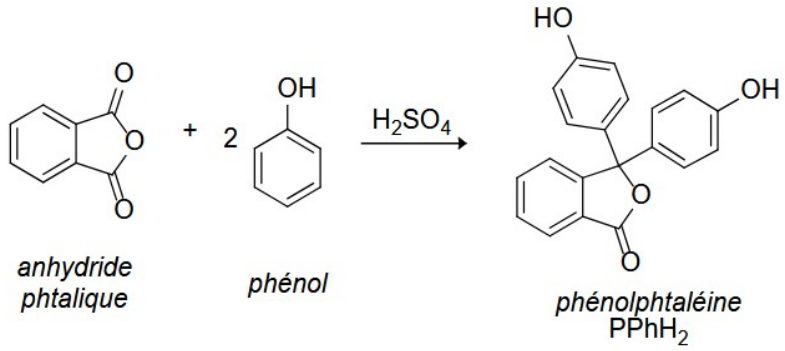


Figure 4 – Effet de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité de l'enzyme *Enz1*

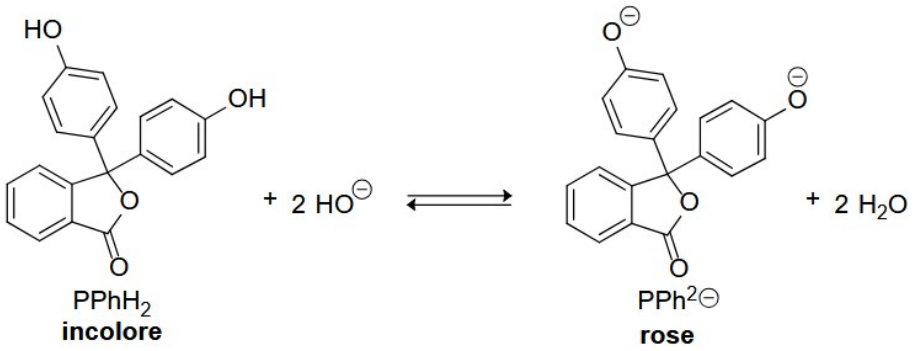
Q6. En utilisant les résultats obtenus lors de l'étude du mécanisme, proposer une interprétation à l'influence de la variation de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité enzymatique (figure 4).

Problème n°4 : Étude cinétique d'un indicateur coloré dérivé du phénol (G2E 2025)

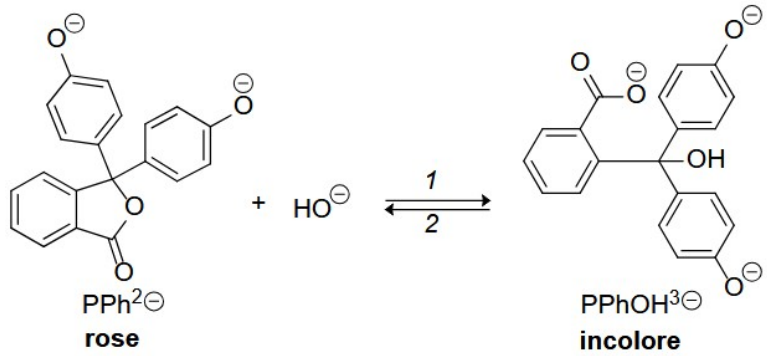
La phénolphtaléine est un indicateur coloré synthétisée à partir du phénol.



Le pK_a du couple impliquant les différentes formes est le suivant :
pK_a ($PPhH_2$ (incolore)/PPh^{2-} (rose)) = 9,4



En milieu très basique (pH >12), la forme colorée PPh^{2-} se décolore lentement. Cette réaction de décoloration est réversible selon l'équation-bilan :



Cette partie traite de l'étude cinétique de cette dernière réaction chimique. Elle a pour but la détermination des ordres partiels et de la constante de vitesse de cette réaction.
La durée de cette expérience est supposée suffisamment courte pour pouvoir négliger la réaction inverse.
La seule réaction 1 prise en compte peut s'écrire :

$$PPh^{2-} + HO^{-} = PPhOH^{3-}$$

L'espèce PPh^{2-} est la seule espèce colorée, l'étude se fait par spectrophotométrie à 550 nm et à 25 °C.
La loi de vitesse pour cette réaction s'écrit $v = k[PPh^{2-}]^{\alpha}[HO^{-}]^{\beta}$ avec k la constante de vitesse et α et β les ordres partiels par rapport aux réactifs.

Q1. Énoncer la loi de Beer–Lambert dans le cas de cette réaction en précisant la signification et l'unité de chaque grandeur introduite.

Une première expérience est réalisée à 25 °C avec les concentrations initiales suivantes :
$[PPh^{2-}]_0 = 3{,}00.10^{-5}$ mol·L^{-1} et $[HO^{-}]_0 = 1{,}00.\ 10^{-1}$ mol·L^{-1}. Les valeurs d'absorbance obtenues sont reportées en fonction du temps dans le tableau suivant.

t /s	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
A	0,937	0,750	0,625	0,500	0,406	0,344	0,272	0,220	0,178	0,147

Q2. Justifier l'écriture simplifiée de la loi de vitesse : $v = k_{app}[PPh^{2-}]^{\alpha}$ et exprimer k_{app}.

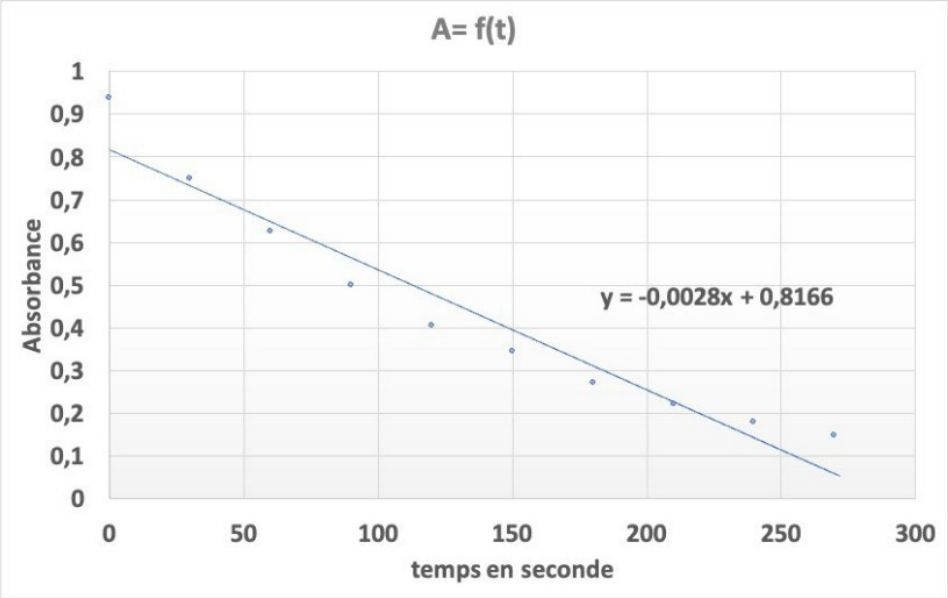
Q3. Pour différentes valeurs de α, les expressions de l'absorbance en fonction du temps pour cette réaction dans le cas de la première expérience ont pour expression :

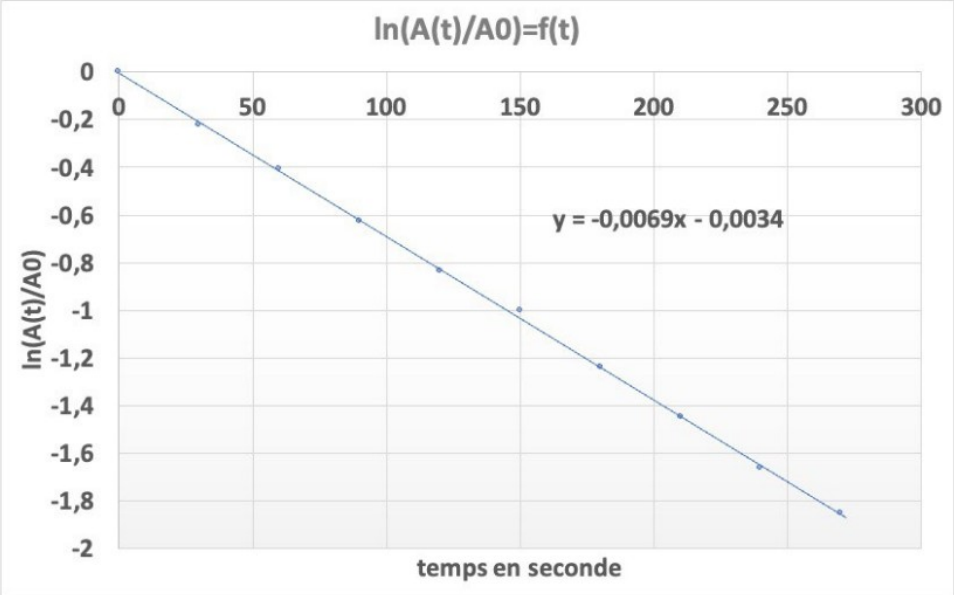
$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{app}t \quad ; \quad A(t) = A_0 - k'_{app}t \quad ; \quad \frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} = k''_{app}t$$

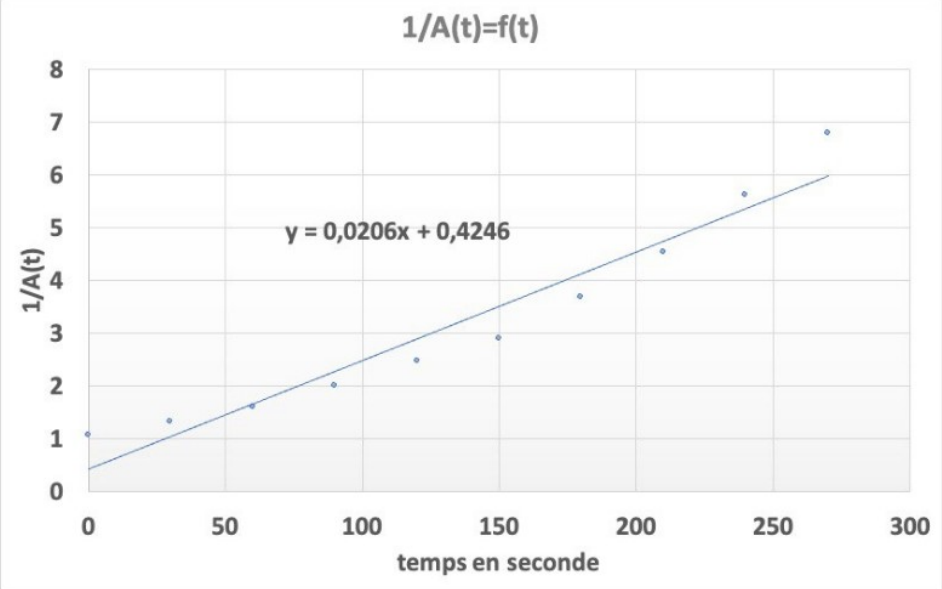
avec $A(t)$ l'absorbance de la solution à un instant t et A_0 l'absorbance initiale de la solution.

Associer à chacune de ces expressions la valeur de α (aucune démonstration n'est exigée) et donner les expressions de k'_{app} et k''_{app} en fonction de k_{app}.

Plusieurs régressions linéaires sont tracées.







Q4. Déterminer l'ordre partiel par rapport à PPh^{2-} ainsi que la valeur numérique de k_{app} avec l'unité appropriée, en justifiant.

Q5. Une série d'expériences est réalisée avec des concentrations initiales variables en ions hydroxyde HO^-. Pour chaque concentration, la valeur de k_{app} est déterminée. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

$[HO^-]$ / mol·L^{-1}	0,050	0,15	0,20	0,30
k_{app} / unité à préciser	0,0034	0,010	0,014	0,021

En justifiant la méthode utilisée, déterminer la valeur de β et la valeur de la constante k en précisant son unité.