

**DS n°3 – CORRECTION
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE**

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

Q1.

Nombre de paramètres intensifs : $X = 6$ $T, P, x(\text{CO}_2(\text{g})), x(\text{H}_2(\text{g})), x(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})), x(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$

Nombre de relations entre ces paramètres intensifs : $Y = 2$

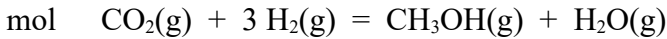
une phase gazeuse : $x(\text{CO}_2(\text{g})) + x(\text{H}_2(\text{g})) + x(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) + x(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 1$

une équilibre qui donne une loi d'action des masses $Q = K^\circ$

$$v = X - Y$$

La variance du système vaut 4.

Si les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique :



$$\text{EI} \quad n \quad 3n \quad 0 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n - \xi \quad 3n - 3\xi \quad \xi \quad \xi$$

Les espèces étant dans la même phase, il vient :

$$x(\text{CO}_2(\text{g})) = x(\text{H}_2(\text{g}))/3 \text{ et } x(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) = x(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

Cela fait deux nouvelles relations entre les paramètres intensifs.

La variance réduite vaut alors 2.

Q2.

$$\Delta_r H^\circ_{(1)} = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^\circ_{(1)} = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ_{(1)} < 0$ la réaction (1) est **exothermique**.

$$\Delta_r S^\circ_{(1)} = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) - S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3 \times S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r S^\circ_{(1)} = -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lors de la réaction (1) le nombre d'espèces gazeuses passe de 4 à 2, l'ordre augmente ce qui est cohérent que $\Delta_r S^\circ_{(1)} < 0$.

Q3.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -40.10^3 - 300 \times (-180)$$

$$\Delta_r G^\circ = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

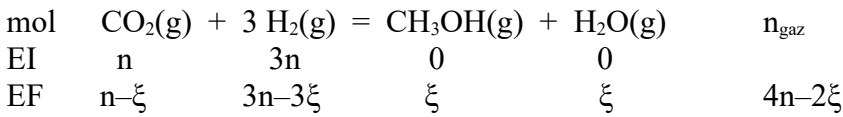
$$\Delta_r G^\circ \gg 0$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \text{ ce qui va donner } K^\circ \ll 1$$

La réaction (1) est peu avancée.

Q4.

Le rendement est méthanol est égal à $r = n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{eq}} / n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}$



$$r = \xi / \xi_{\text{max}} \text{ avec } \xi_{\text{max}} = n$$

$$r = \xi / n$$

à l'équilibre $Q = K^\circ_{(1)}$

$$\text{avec } Q = ((P(\text{CH}_3\text{OH})/P^\circ) \times (P(\text{H}_2\text{O})/P^\circ)) / ((P(\text{CO}_2)/P^\circ) \times (P(\text{H}_2)/P^\circ)^3)$$

$$P_i = n_i / n_{\text{gaz}} \times P$$

après simplification il vient $Q = (n(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n_{\text{gaz}}^2) / (n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)^3) \times (P^\circ/P)^2$

$$Q = (\xi \times \xi \times (4n-2\xi)^2) / ((n-\xi) \cdot (3n-3\xi)^3) \times (P^\circ/P)^2$$

on utilise $\xi = rn$

$$\text{il vient } K^\circ_{(1)} = \frac{4r^2(2-r)^2}{27(1-r)^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Q5.

Sur la figure 1, on remarque qu'à T fixée, quand P augmente alors le rendement augmente.

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

$$Q = (n(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n_{\text{gaz}}^2) / (n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)^3) \times (P^\circ/P)^2$$

Si P augmente alors Q diminue.

On a alors $Q < K^\circ$, le système évolue dans le sens direct.

On atteint un nouvel état d'équilibre déplacé dans le sens direct, r augmente.

Q5.

Sur la figure 1, on remarque qu'à P fixée, quand T augmente alors le rendement diminue.

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

d'après la loi de Van't Hoff $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$

Si T augmente alors $dT > 0$, or $\Delta_r H^\circ < 0$, il vient $d \ln K^\circ < 0$.

$\ln K^\circ$ diminue et donc K° diminue.

On a alors $Q > K^\circ$, le système évolue dans le sens indirect.

On atteint un nouvel état d'équilibre déplacé dans le sens indirect, r diminue.

Q7.

D'un point de vue thermodynamique, on a établi que le rendement devait diminuer quand la température augmente. Ceci n'est valable que sur la partie droite ($> 500 \text{ K}$) de la courbe.

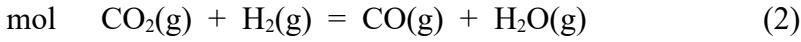
Le rendement est mesuré au bout d'une heure donc pour $T > 500 \text{ K}$, ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique et on observe le comportement attendu.

Pour des températures inférieures à 500 K, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint au bout d'une heure, c'est donc **la cinétique qui gouverne le rendement**. Plus la température augmente et plus **la réaction est rapide et se rapproche davantage de l'état d'équilibre** (sans l'atteindre), le rendement augmente.

Q8.



EI	n_0	$3n_0$	0	0
Einter	$n_0 - \xi_1$	$3n_0 - 3\xi_1$	ξ_1	ξ_1



Einter	$n_0 - \xi_1$	$3n_0 - 3\xi_1$	0	ξ_1
EF	$n_0 - \xi_1 - \xi_2$	$3n_0 - 3\xi_1 - 3\xi_2$	ξ_2	$\xi_1 + \xi_2$

X_{CO_2} est égal à la quantité de CO_2 qui a été consommée sur la quantité de CO_2 initiale.

$$X_{\text{CO}_2} = (\xi_1 + \xi_2) / n_0$$

$$S_{\text{CO}} = n(\text{CO}) / (n(\text{CO}) + n(\text{CH}_3\text{OH}))$$

$$S_{\text{CO}} = \xi_2 / (\xi_1 + \xi_2)$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = n(\text{CH}_3\text{OH}) / (n(\text{CO}) + n(\text{CH}_3\text{OH}))$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \xi_1 / (\xi_1 + \xi_2)$$

Rem : la définition n'est pas claire pour la non prise en compte de H_2O .

Pour $T < 473 \text{ K}$, $S_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 100 \%$ ce qui signifie que la réaction (1) a lieu seule : $\xi_1 \gg \xi_2$.

Pour $T > 600 \text{ K}$, $S_{\text{CO}} \approx 100 \%$ ce qui signifie que la réaction (2) a lieu seule : $\xi_2 \gg \xi_1$.

Dans le domaine de température où (1) se fait seule ($T < 473 \text{ K}$), X_{CO_2} diminue quand la température augmente, ce qui est cohérent avec ce qui a été établi en Q5.

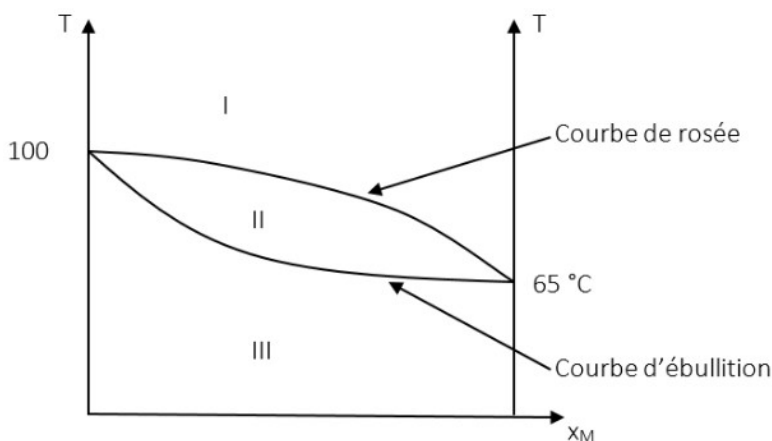
Ensuite X_{CO_2} a un autre comportement car il n'est plus possible de négliger la réaction (2).

Dans le domaine de température où (2) se fait seule ($T > 600 \text{ K}$), X_{CO_2} augmente quand la température augmente. Cela nous permet d'en déduire que la réaction (2) est endothermique $\Delta_r H^\circ_{(2)} > 0$.

Q9.

On a un binaire à 1 fuseau, on place les deux températures d'ébullition.

L'abscisse correspond à la fraction molaire en méthanol x_M .

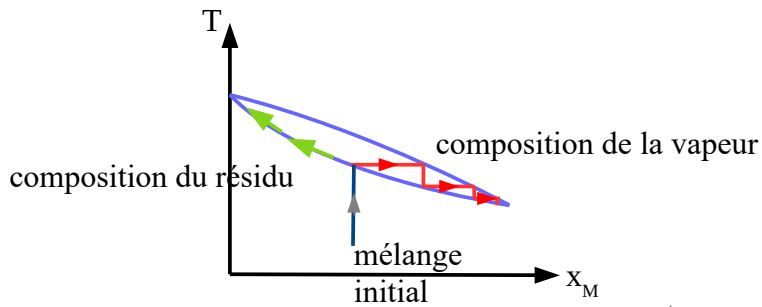


domaine I : une phase gazeuse $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

domaine II : une phase gazeuse $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et une phase liquide $\text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

domaine III : une phase liquide $\text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Q10.



Lors de la distillation fractionnée d'un mélange eau/méthanol, la vapeur s'enrichit progressivement en méthanol comme le montre la succession de plateaux sur le diagramme binaire.

Le résidu s'appauvrit quant à lui en méthanol, sa composition remonte le long de la courbe d'ébullition.

Quand la distillation est menée à son terme, le distillat contient du méthanol pur et le résidu de l'eau pure.

Q11.

Le distillat est quasi pur en 1 : **1 est le méthanol** ; le résidu est quasi pur en 2 : **2 est l'eau**.

Pour l'installation complète,

il y a conservation du débit massique total : $E = D + R$

et conservation du débit massique en méthanol 1 : $w_E(1) \times E = w_D(1) \times D + w_R(1) \times R$

$$E = 5000 \text{ kg.h}^{-1} ; w_D(1) = 0,95 ; w_R(1) = 0,01 \text{ (car } w_R(2) = 0,99)$$

en entrée le mélange est équimolaire $x_E(1) = 0,50$.

considérons un mélange constitué d'1 mol de méthanol 1 et d'1 mol d'eau 2.

$$m(1) = 32 \text{ g et } m(2) = 18 \text{ g}$$

$$w_E(1) = m(1)/(m(1)+m(2)) = 32/(32+18)$$

$$w_E(1) = 0,64$$

$$D = E - R$$

$$w_E(1) \times E = w_D(1) \times (E - R) + w_R(1) \times R$$

$$R = E \times (w_D(1) - w_E(1))/(w_D(1) - w_R(1))$$

$$R = 5000 \times (0,95 - 0,64)/(0,95 - 0,01)$$

$$R = 1650 \text{ kg.h}^{-1}$$

$$D = E - R$$

$$D = 5000 - 1650$$

$$D = 3350 \text{ kg.h}^{-1}$$

Pour le condenseur, la conservation du débit massique total donne : $C = D + X$

$$\text{soit } X = C - D = 7000 - 3350$$

$$X = 3650 \text{ kg.h}^{-1}$$

$$\tau_{\text{reflux}} = X/D = 3650/3350$$

$$\tau_{\text{reflux}} = 1,1$$

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

Q1.

$$\rho = \frac{96M(\text{Si}) + 192M(\text{O})}{N_A a b c}$$
$$\rho = \frac{(96 \times 28 + 192 \times 16) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \times (2000 \times 2000 \times 1300) \times (10^{-12})^3}$$
$$\rho = 1846 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$
$$\rho = \mathbf{1,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

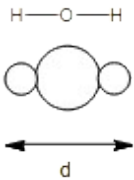
Q2.

Le volume poreux (ou plutôt le volume poreux massique) correspond à 45 % du volume massique de la zéolithe.

$$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) = 0,45 \times V/m = 0,45 / \rho (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$V_p = \mathbf{0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$$

Q3.



Le diamètre de la molécule d'eau supposée linéaire vaut :

$$d = 2r(\text{O}) + 4r(\text{H})$$

$$d = \mathbf{256 \text{ pm}}$$

Q4.

Il faut que la zéolithe laisse passer les molécules d'eau (256 nm) mais pas les molécules d'éthanol (470 pm) donc que **la taille des pores soit comprise entre 256 et 470 nm**.

Seule la chabazite peut convenir.

Q5.

courbe 1 : **courbe de rosée**

courbe 2 : **courbe d'ébullition**

domaine A : **1 phase gazeuse (eau + éthanol)**

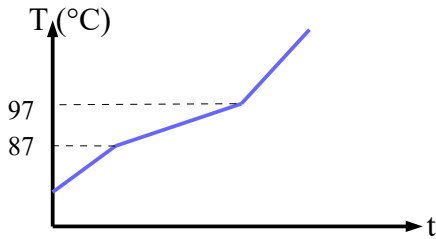
domaine B et D : **1 phase gazeuse (eau + éthanol) et 1 phase liquide (eau + éthanol)**

domaine C : **1 phase liquide (eau + éthanol)**

Le mélange eau-éthanol est qualifié de homoazéotropique car il présente **deux fuseaux avec un minimum de température** (point homoazéotrope).

Q6.

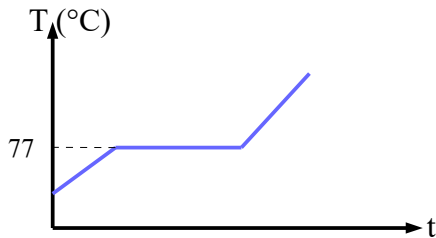
cas $X_{\text{éthanol}} = 0,10$ (courbe en échauffement, il est possible de tracer la courbe en refroidissement)



On lit 87 et 97 °C sur les courbes 2 et 1.

Lors du changement d'état entre 87 et 97 °C, la courbe est moins pentue car il se produit une ébullition qui est endothermique, la température augmente moins vite.

cas $X_{\text{éthanol}} = 0,90$ (courbe en échauffement, il est possible de tracer la courbe en refroidissement)



On lit 77 °C au minimum.

Q7.

$$w_{\text{Et}} = \frac{m_{\text{Et}}}{(m_{\text{Et}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$w_{\text{Et}} = \frac{1}{(1 + m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{Et}})}$$

$$w_{\text{Et}} = \frac{1}{(1 + (n_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}})/(n_{\text{Et}}M_{\text{Et}}))}$$

$$x_{\text{Et}} = \frac{n_{\text{Et}}}{(n_{\text{Et}} + n_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$x_{\text{Et}} = \frac{1}{(1 + n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Et}})}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Et}} = \frac{1}{x_{\text{Et}}} - 1$$

il vient
$$w_{\text{Et}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Et}}} \left(\frac{1}{x_{\text{Et}}} - 1 \right)}$$

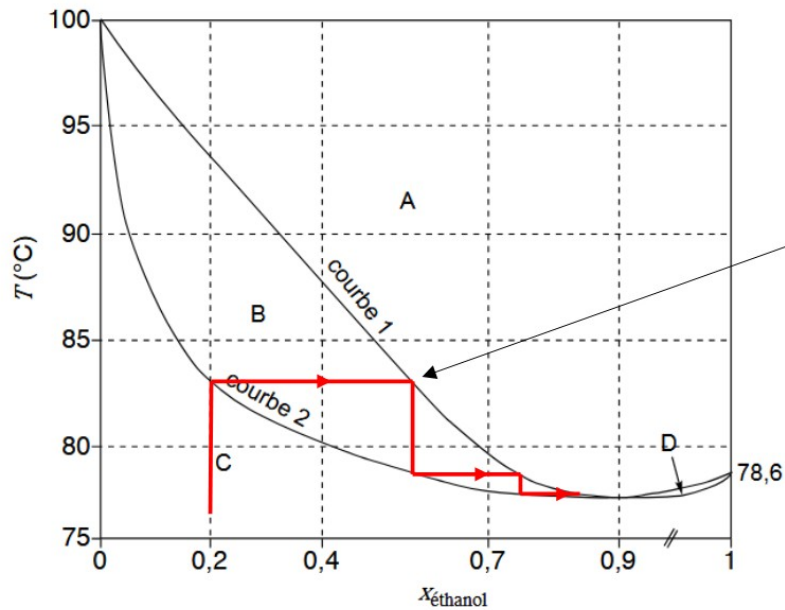
Q8.

On lit $x_{\text{Et}} = 0,90$.

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{Et}} = 2 \times 12 + 16 + 6 \times 1 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

On calcule $w_{\text{Et}} = \mathbf{0,96}$.

Q9.



Q10.
Composition
de la 1^{re}
vapeur extraite

En réalisant une distillation fractionnée d'une solution eau-éthanol (initialement de 10 à 25 % en masse d'éthanol donc à gauche de l'homoazéotrope), on enrichit la vapeur en éthanol en réalisant une succession de paliers dans la colonne à distiller. En tête de colonne, la composition de la vapeur est au mieux celle de l'homoazéotrope (96 % en masse).

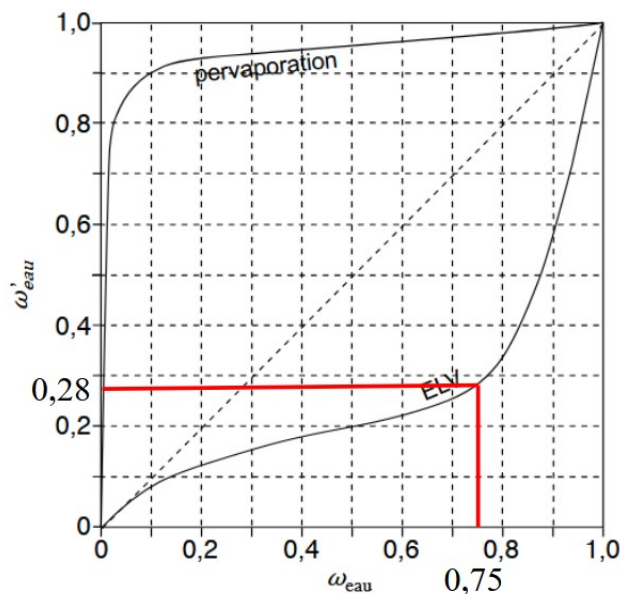
On obtient donc de l'éthanol à 95 % et non de l'éthanol absolu.

Q10.

La courbe ELV donne la fraction massique en eau dans la 1^{re} vapeur extraite, c'est à dire la composition lisible sur la courbe de rosée lors du 1^{er} plateau.

La courbe ELV s'apparente à la courbe de rosée.

Q11.

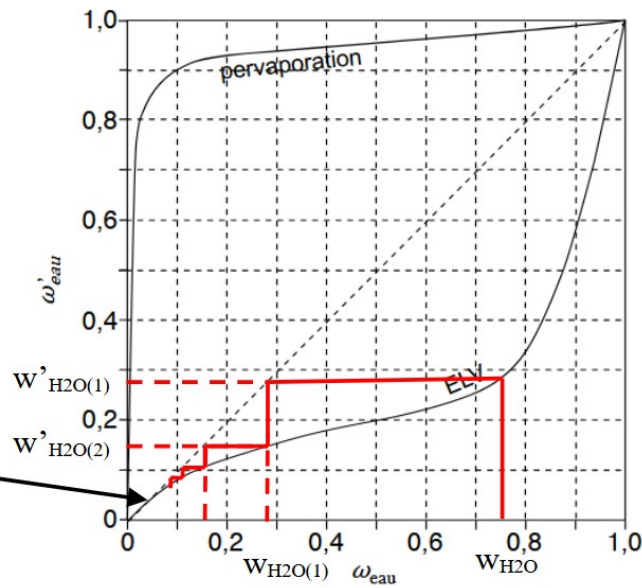


$w_{\text{éthanol}} = 0,25$ donc $w_{\text{eau}} = 0,75$

on lit sur la courbe ELV $w'_{\text{eau}(1)} = 0,28$

d'où $w'_{\text{éthanol}(1)} = 0,72$

Q12.



Q13.
Intersection
ELV/bissectrice
 $w_{eau} = 0,05$
Cela correspond à
l'homoazéotrope.

Grâce à la bissectrice tracée en pointillés, on reporte $w'_{H2O(1)}$ sur $w_{H2O(1)}$ et on lit $w'_{H2O(2)}$ sur la courbe ELV.
 $w'_{H2O(2)} = 0,15$
 $w'_{Et(2)} = 0,85$

Q13.

La propriété de l'homoazéotrope est d'avoir la même composition des phases liquide et gazeuse.
On a donc $w_{eau} = w'_{eau}$ pour l'homoazéotrope.

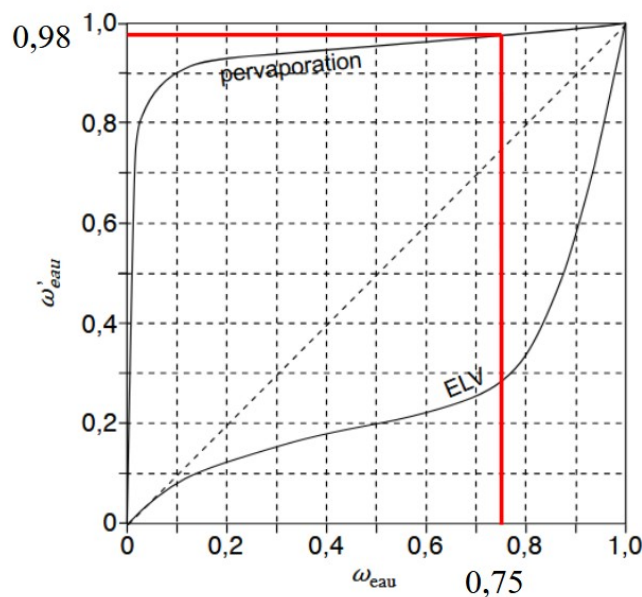
Il correspond donc à l'intersection de la courbe ELV avec la bissectrice tracée en pointillés.

Le graphe est illisible (ce n'est pas de mon fait, c'est la faute au concours Centrale).

Mais la courbe ELV est au-dessus de la bissectrice pour w_{eau} compris entre 0 et 0,05, puis au-dessous pour w_{eau} compris entre 0,05 et 1.

L'intersection (qui correspond à l'homoazéotrope) correspond à $w_{eau} = 0,05$ soit $w_{Et} = 0,95$.

Q14.



Par lecture graphique le pervaporat a une composition en eau $w_{\text{eau,per}} = 0,98$.

On retire quasi-exclusivement de l'eau du mélange initial.

Par distillation, d'une part il faut un **grand nombre de paliers** (car avec un seul palier $w_{\text{eau}(1)} = 0,28$ ce qui est moins efficace) et d'autre part **l'homoazéotrope limite w_{Et}** dans le mélange final).

Q15.

La conservation du débit massique total donne :

$$D_{m,i} = D_{m,\text{ret}} + D_{m,\text{per}}$$

La conservation du débit massique relatif à l'eau donne :

$$w_{\text{eau},i} \times D_{m,i} = w_{\text{eau,ret}} \times D_{m,\text{ret}} + w_{\text{eau,per}} \times D_{m,\text{per}}$$

numériquement :

$$D_{m,i} = 2,5 + D_{m,\text{per}} \quad (1)$$

$$0,75 \times D_{m,i} = 0,003 \times 2,5 + 0,98 \times D_{m,\text{per}} \quad (2)$$

$0,75 \times (1) - (2)$ donne :

$$0 = 1,8675 - 0,23 \times D_{m,\text{per}}$$

$$D_{m,\text{per}} = 8,1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$\text{puis } D_{m,i} = 10,6 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

Q16.

Dans le rétentat $w_{\text{eau,rét}} = 0,003$ donc $w_{\text{Et,rét}} = 0,997$ (99,7%) ce qui correspond à de l'**éthanol absolu**.

Q17.



Q18.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ester}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{alcool}) - \Delta_f H^\circ(\text{acide})$$

$$\Delta_r H^\circ = -480 - 290 - (-490) - (-280)$$

$$\Delta_r H^\circ = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{ester}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\circ(\text{alcool}) - S_m^\circ(\text{acide})$$

$$\Delta_r S^\circ = 260 + 70 - 160 - 160$$

$$\Delta_r S^\circ = 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = 0 - 298 \times 10$$

$$\Delta_r G^\circ = -3,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$K^\circ = 3,3$$

Q19.

Partant d'un état d'équilibre $Q = K^\circ$

$$\text{or } Q = \frac{x(\text{ester}) \times x(\text{eau})}{x(\text{alcool}) \times x(\text{acide})}$$

$$\text{avec } x_i = n_i/n_t$$

$$\text{après simplification : } Q = \frac{n(\text{ester}) \times n(\text{eau})}{n(\text{alcool}) \times n(\text{acide})}$$

Si on retire de l'eau, $n(\text{eau})$ diminue donc Q diminue.

On a $Q < K^\circ$, le système évolue dans le sens direct de formation de l'ester.

Q20.

acide + alcool = ester + eau

$$v = d[\text{ester}]/dt = v_1 - v_{-1}$$

$$v = k_1[\text{acide}]^1[\text{alcool}]^1[\text{Cat}]^n - k_{-1}[\text{ester}]^1[\text{eau}]^1[\text{Cat}]^n$$

$$v = k_1[\text{acide}][\text{alcool}][\text{Cat}]^n - k_{-1}[\text{ester}][\text{eau}][\text{Cat}]^n$$

Q21.

$$v = (k_1[\text{acide}][\text{alcool}] - k_{-1}[\text{ester}][\text{eau}]) \times [\text{Cat}]^n$$

Sur la figure 5, on remarque que v varie linéairement avec $[\text{Cat}]$: $v = a \times [\text{Cat}]$
donc nécessairement $n = 1$.

L'ordre partiel par rapport au catalyseur vaut $n = 1$.

Q22.

La loi d'Arrhénius donne $k_1 = A \cdot \exp(-E_a/RT)$.

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/R \times 1/T$$

par identification $-E_a/R = -5700$

$$\text{soit } E_a = 47,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Q23.

mol acide + alcool = ester + eau

$$t=0 \quad n_0 \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad n_0 - \xi \quad n_0 - \xi \quad \xi \quad \xi$$

$$X = \xi/\xi_{\max} \text{ avec } \xi_{\max} = n_0 \text{ d'où } X = \xi/n_0$$

$$v = k_1[\text{acide}][\text{alcool}][\text{Cat}] - k_{-1}[\text{ester}][\text{eau}][\text{Cat}]$$

$$v = d[\text{ester}]/dt = d(\xi/V)/dt = d(Xn_0/V)/dt = n_0/V \times dX/dt$$

$$[\text{acide}] = [\text{alcool}] = (n_0 - \xi)/V = n_0(1 - X)/V$$

$$[\text{ester}] = [\text{eau}] = \xi/V = Xn_0/V$$

$$\text{il vient : } \frac{n_0}{V} \frac{dX}{dt} = k_1 \frac{n_0}{V} (1 - X) \frac{n_0}{V} (1 - X) [\text{Cat}] - k_{-1} \frac{n_0}{V} X \frac{n_0}{V} X [\text{Cat}]$$

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

Q24.

Sur un intervalle de temps dt , par conservation de la matière :

$$dn_{\text{eau formée}} = dn_{\text{eau, rétentat}} + \phi \cdot dt$$

$$dn_{\text{eau formée}} = n_0 \cdot dX$$

$$dn_{\text{eau, rétentat}} = n_0 \cdot dY$$

$$\phi = a \cdot n_{\text{eau rétentat}} = a \cdot n_0 \cdot Y$$

$$n_0 \cdot dX = n_0 \cdot dY + a \cdot n_0 \cdot Y \cdot dt$$

$$\text{soit } dY/dt = dX/dt - a \cdot Y$$

Q25.

Au début ($< 3h$), X et Y sont quasi-confondus. C'est uniquement **l'estérification** (qui produit autant d'ester que d'eau) **qui régit X et Y** .

Au bout d'un certain temps, le phénomène de **pervaporation intervient et la teneur en eau Y diminue**. Alors que la teneur en ester X aurait dû marquer un palier s'il y avait eu uniquement l'estérification, **le retrait de l'eau par pervaporation permet à X de continuer d'augmenter**.

Q26.

On a $dY/dt = dX/dt - a.Y$.

Quand le régime stationnaire est atteint, $dY/dt = dX/dt = 0$,
ce qui donne $0 = -a.Y$ soit $Y = 0$.

Il n'y a plus d'eau dans le rétentat, qui est donc exclusivement composé d'ester.

Le rendement est de 100 %.

La pervaporation est donc très efficace puisqu'elle permet de dépasser le rendement thermodynamique de la réaction d'estérification.

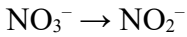
Elle ne nécessite **pas de chauffage lourd, ni l'utilisation de solvant organique** en comparaison de l'utilisation d'un montage Dean-Stark.

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

Q1.

Soit on calcule les nombres d'oxydation de N, soit on écrit les demi-équations électroniques.

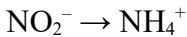
no(N)



no(N) dans NO_3^- : $\text{no(N)} + 3 \times (-2) = -1$ soit $\text{no(N)} = +V$

no(N) dans NO_2^- : $\text{no(N)} + 2 \times (-2) = -1$ soit $\text{no(N)} = +III$

no(N) diminue donc la transformation est une **réduction**

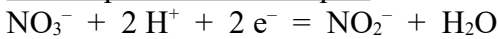


no(N) dans NO_2^- : $\text{no(N)} + 2 \times (-2) = -1$ soit $\text{no(N)} = +III$

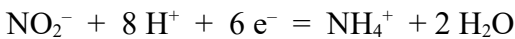
no(N) dans NH_4^+ : $\text{no(N)} + 4 \times 1 = 1$ soit $\text{no(N)} = -III$

no(N) diminue donc la transformation est une **réduction**

demi-équation électroniques



sens \rightarrow : réduction



sens \rightarrow : réduction

Q2.

L'AEQS s'applique à un **intermédiaire réactionnel** IR qui ne s'accumule pas c'est à dire quand sa **vitesse de disparition est bien plus élevée que sa vitesse de formation**. Après un léger temps **d'induction**, on a $d[\text{IR}]/dt \approx 0$.

$$\text{AEQS à ES} : d[\text{ES}]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} - v_3$$

$$\text{AEQS à ESS} : d[\text{ESS}]/dt = 0 = v_2 - v_{-2}$$

En sommant les deux AEQS, il vient : $v_1 = v_{-1} + v_3$

$$\text{soit } k_1[\text{E}][\text{S}] = k_{-1}[\text{ES}] + k_3[\text{ES}] \quad (*)$$

$$v_2 = v_{-2} \text{ soit } k_2[\text{S}][\text{ES}] = k_{-2}[\text{ESS}] \quad (**)$$

$$\text{La conservation de matière de l'enzyme donne : } [\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ESS}] \quad (***)$$

$$(**) \text{ donne } [\text{ESS}] = k_2/k_{-2} [\text{S}][\text{ES}]$$

$$(*) \text{ donne } [\text{E}] = (k_{-1} + k_3)/k_1 [\text{ES}]/[\text{S}]$$

$$\text{par report dans (***) : } [\text{E}]_0 = (k_{-1} + k_3)/k_1 [\text{ES}]/[\text{S}] + [\text{ES}] + k_2/k_{-2} [\text{S}][\text{ES}]$$

$$\text{soit } [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{S}] + \frac{k_{-1} + k_3}{k_1} \frac{1}{[\text{S}]}}$$

Q3.

$$v_f(\text{P}) = v_3 = k_3[\text{ES}]$$

$$v_f(\text{P}) = \frac{k_3[\text{E}]_0}{1 + \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{S}] + \frac{k_{-1} + k_3}{k_1} \frac{1}{[\text{S}]}}$$

on trouve la forme proposée avec $K_1 = (k_{-1} + k_3)/k_1$ et $K_2 = k_2/k_{-2}$

Q4.

Pour des concentrations faibles en NO_3^- (S) :

$$1 + K_2[S] + K_1 \times \frac{1}{[S]} \approx 1 + K_1 \times \frac{1}{[S]}$$

$$v_f(P) = \frac{k_3[E]_0}{1 + K_1 \times \frac{1}{[S]}}$$

$$\frac{1}{v_f(P)} = \frac{1}{k_3[E]_0} + \frac{K_1}{k_3[E]_0} \times \frac{1}{[S]}$$

Le tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $1/[\text{NO}_3^-]$ doit donner une droite, ce qui est le cas sur la figure 2.

Pour des concentrations fortes en NO_3^- (S) :

$$1 + K_2[S] + K_1 \times \frac{1}{[S]} \approx 1 + K_2 \times [S]$$

$$v_f(P) = \frac{k_3[E]_0}{1 + K_2 \times [S]}$$

$$\frac{1}{v_f(P)} = \frac{1}{k_3[E]_0} + \frac{K_2}{k_3[E]_0} \times [S]$$

Le tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $[\text{NO}_3^-]$ doit donner une droite, ce qui est le cas sur la figure 3.

Q5.

Les régressions linéaires sont de la forme $Y = a.X + b$

Pour la figure 2 :

l'ordonnée à l'origine vaut $b = 1/(k_3[E]_0) = 0,209 \text{ mL.h.}\mu\text{mol}^{-1}$

la pente vaut $a = K_1/(k_3[E]_0) = 0,146 \text{ h}$

$a/b = K_1$ d'où $K_1 = 0,146 / 0,209$

$K_1 = 0,70 \mu\text{mol.mL}^{-1}$

Pour la figure 3 :

l'ordonnée à l'origine vaut $b = 1/(k_3[E]_0) = 0,229 \text{ mL.h.}\mu\text{mol}^{-1}$

la pente vaut $a = K_2/(k_3[E]_0) = 0,018 \text{ mL}^2.\text{h.}\mu\text{mol}^{-2}$

$a/b = K_2$ d'où $K_2 = 0,018 / 0,229$

$K_2 = 0,079 \text{ mL.}\mu\text{mol}^{-1}$

Q6.

Pour de faibles concentrations en NO_3^- , quand $[\text{NO}_3^-]$ augmente, **l'activité de l'enzyme augmente car l'enzyme peut réduire davantage de NO_3^- et former de plus en plus de NO_2^- .**

Mais quand la concentration en NO_3^- devient trop importante, **un deuxième ion NO_3^- peut se fixer sur le complexe enzyme-substrat ES pour former ESS. Contrairement à ES, ESS n'est pas actif**, il ne peut donner NO_2^- . Quand la concentration en NO_3^- devient trop importante, une partie croissante de l'enzyme passe sous forme de ESS qui n'est pas active, **l'activité de l'enzyme diminue quand $[\text{NO}_3^-]$ augmente.**

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

Q1.

loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \times \ell \times c$

avec **A** : absorbance (sans unité) reliée à l'intensité lumineuse par $I = I_0 \times 10^{-A}$

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot c$)

ℓ : longueur de la cuve (cm)

c : concentration de l'espèce qui absorbe ($mol \cdot L^{-1}$)

Q2.

On remarque $[OH^-]_0/1 \gg [PPh^{2-}]_0/1$ d'un facteur $3 \cdot 10^3$.

On est donc en **dégénérescence de l'ordre vis à vis de OH^-** : $[OH^-](t) \approx [OH^-]_0$.

La vitesse devient $v = k[OH^-]_0^\beta [PPh^{2-}]^\alpha$

soit $v = k_{app}[PPh^{2-}]^\alpha$ avec $k_{app} = k[OH^-]_0^\beta$

Q3.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration en PPh^{2-} .

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{app} t \quad \text{correspond à l'ordre 1}$$

$$A(t) = A_0 - k'_{app} t \quad \text{correspond à l'ordre 0}$$

$$\frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} = k''_{app} t \quad \text{correspond à l'ordre 2}$$

Pour l'ordre 0, on peut montrer : $[PPh^{2-}] = [PPh^{2-}]_0 - k_{app} t$.

$$\frac{A(t)}{\epsilon \ell} = \frac{A_0}{\epsilon \ell} - k_{app} t$$

$$A(t) = A_0 - k_{app} \epsilon \ell t$$

il vient $k'_{app} = k_{app} \cdot \epsilon \cdot \ell$

Pour l'ordre 2, on peut montrer : $\frac{1}{[PPh^{2-}]} - \frac{1}{[PPh^{2-}]_0} = k_{app} t$.

$$\frac{\epsilon \ell}{A(t)} - \frac{\epsilon \ell}{A_0} = k_{app} t$$

$$\frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} = \frac{k_{app}}{\epsilon \ell} t$$

il vient $k''_{app} = k_{app}/(\epsilon \cdot \ell)$

Q4.

La modélisation affine est vérifiée pour le tracé de $\ln(A(t)/A_0)$ en fonction de t.

Dans les deux autres cas, on observe une courbure de la distribution des points par rapport à la modélisation affine.

L'ordre partiel par rapport à PPh^{2-} vaut $\alpha = 1$.

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{app} t, \quad \text{la pente de la droite vaut } -k_{app}; \text{ son unité est l'inverse de celui de t}$$

$$k_{app} = 0,0069 \text{ s}^{-1}$$

Q5.

$$k_{\text{app}} = k[\text{OH}^-]_0^\beta$$

$$\ln k_{\text{app}} = \ln k + \beta \ln ([\text{OH}^-]_0)$$

Le tracé de $\ln k$ en fonction de $\ln ([\text{OH}^-]_0)$ doit donner une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

La régression linéaire effectuée avec les 4 points du tableau donne $Y = 1,02 \times X - 2,65$.

La pente vaut 1,02 donc aux incertitudes près $\beta = 1$.

L'ordonnée à l'origine vaut $-2,65$ donc $k = 7,1 \cdot 10^{-2}$

$k_{\text{app}} = k[\text{OH}^-]_0$ k_{app} est en s^{-1} et $[\text{OH}^-]_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\mathbf{k = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$