

ENSTIM épreuve spécifique PC 2008 : corrigé

Q1. Transformation du glucose : $C_6H_{12}O_6 = 3CO_2 + 3CH_4$.

Q2. Méthane : CH_4 (quatre liaisons simples). CO_2 : $O=C=O$ avec deux doublets sur chaque oxygène.

Q3. Méthane : tétraèdre, angles $109^\circ 28'$. Dioxyde de carbone : molécule linéaire, 180° .

Q4. On applique la formule donnée, sachant que la pression partielle de CO_2 se trouve à partir de la proportion en CO_2 dans le gaz. On trouve :

EMBED Equation.3

Q5. On appellera h la concentration en ions H_3O^+ .

On cherche la réaction prépondérante qui est ici l'action de $CO_2(d)$ sur l'eau. On néglige les concentrations des espèces qui n'apparaissent pas par la réaction prépondérante devant l'avancement volumique. Cela donne $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-] = h$.

EMBED Equation.3

On remarque que la concentration en $CO_2(d)$ est constante et imposée par la présence du gaz, on remarque également que l'avancement volumique est égal à h .

On utilise la constante de la première acidité de CO_2 pour en déduire le pH, on trouve :

EMBED Equation.3 .

On vérifie bien que $[OH^-] \ll h$ ($pH \leq 6,5$), et que $[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$ (*EMBED Equation.3*)

Q6. Les gouttelettes d'eau présentes dans le biogaz sont donc extrêmement acides, le gaz sera corrosif, il faut éliminer l'eau.

Q7. La concentration en H_2S se calcule :

EMBED Equation.3 .

Q8. Réaction : $H_2S + DEA = HS^- + DEAH^+$.

Sa constante est : EMBED Equation.3

Q9. La constante est grande, la réaction est totale. Au fur et à mesure de sa consommation, H_2S est dissous.

Q10. Combustion du méthane : $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$.

Enthalpie standard de la réaction :

EMBED Equation.3

Q11. On dresse un bilan des quantités de matière des réactifs gazeux (en mol) :

CH_4 : $0,95n_0$; CO_2 : $0,05n_0$; O_2 : $1,9n_0$; N_2 : $7,6n_0$

Après la combustion, le mélange gazeux est constitué (en mol) de :

CO_2 : n_0 ; H_2O : $0,9n_0$; N_2 : $7,6n_0$

Q12. La chaleur dégagée par la réaction qu'on suppose se dérouler à 300 K sert à échauffer les produits formés. On en déduit l'équation suivante :

EMBED Equation.3 .

Finalement : EMBED Equation.3

Q13. EMBED Equation.3

Q14. Structure du pentahydroxy-2,3,4,5,6-hexanal :

Q15. Il y a quatre atomes de carbone asymétriques et aucun plan de symétrie possible, il y a donc $2^4 = 16$ stéréoisomères possibles. Des diastéréoisomères sont des stéréoisomères non énantiomères.

Q16. Les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques sont déterminées sur les deux structures suivantes (pour éviter les collisions). Les substituants sont désignés par ordre décroissant de priorité : a, b, c et d.

Pour plus de clarté, on donne les substituants par ordre de priorité décroissante pour chaque atome de carbone asymétrique :

Carbone n° 1 (R) : O, OH, C2, H Carbone n° 2 (R) : OH, C1, C3, H
 Carbone n° 3 (S) : OH, C2, C4, H Carbone n° 4 (S) : OH, C5, C3, H
 Carbone n° 5 (R) : O, C4, C6, H

Les configurations absolues sont donc : 1 : R, 2 : R, 3 : S, 4 : S et 5 : R.
 On remarque qu'il y a un atome de carbone asymétrique de plus dans le stéréoisomère cyclique que dans le glucose linéaire.

Q17. On dessine l'autre conformère de la molécule de b-D-glucose.

On remarque que dans ce conformère, les substituants encombrants sont en position axiale et non plus en position équatoriale comme dans l'autre forme. Cela justifie la stabilité particulière du conformère tel qu'il est donné dans l'énoncé.

Q18. EMBED Equation.3

Q19. On dresse un bilan de matière pour la réaction (les concentrations étant exprimées en mol.L⁻¹).

EMBED Equation.3

Si l'on admet un ordre 1 par rapport au saccharose, on peut écrire :

EMBED Equation.3 . Il s'agit d'une équation différentielle qu'on peut laisser ainsi ou écrire : EMBED Equation.3 ou EMBED Equation.3

Q20. La relation entre les concentrations massiques et molaires s'obtient à l'aide des masses molaires : EMBED Equation.3 . On en déduit les relations demandées :

EMBED Equation.3

Q21. On résout l'équation différentielle et on obtient : EMBED Equation.3 .

On transforme maintenant les expressions des pouvoirs rotatoires, en sachant que les C_i seront remplacées par les $c_i M_i$:

EMBED Equation.3

Au temps infini, les concentrations molaires de glucose et de saccharose sont égales à c_0 , on en déduit leurs concentrations massiques ainsi que l'expression du pouvoir rotatoire : EMBED Equation.3

EMBED Equation.3 .

On transforme les expressions précédentes en cherchant à faire apparaître c_0 et $c_0 - x$.
 On remarquera que le fructose et le glucose

EMBED Equation.3

Finalement l'équation différentielle devient : EMBED Equation.3

Q22. Si l'on veut une quantité totale en phosphore égale à c , il faut introduire : EMBED Equation.3 .

Q23. Compte-tenu des différents pK_a de l'acide, on peut tracer le diagramme de prédominance de cet acide. On trouve donc que les espèces présentes au pH considéré (6,2) sont HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$.

pH

0	2,1	7,2	12,4	14
H_3PO_4		$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}

Q24. Lorsqu'on ajoute l'hydroxyde de sodium la réaction est :

$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Sa constante est : EMBED Equation.3 . On peut la considérer comme totale, l'espèce en défaut étant OH^- .

Q25. Le mélange qu'on obtient ensuite est un mélange de deux espèces conjuguées qui coexistent : leurs concentrations sont inchangées. On en déduit : EMBED Equation.3 et EMBED Equation.3 .

Q26. Alors le pH de la solution s'exprime : EMBED Equation.3 .

Q27. On trouve : EMBED Equation.3 . On en tire : EMBED Equation.3 . Alors EMBED Equation.3 .

Q28. Vitesse de formation du produit P : EMBED Equation.3 .

Q29. La conservation de l'enzyme s'écrit : EMBED Equation.3 .

Q30. On applique l'AEQS à ES : EMBED Equation.3 . On remplace l'expression de [E] par celle trouvée précédemment et l'on en déduit la concentration en ES : EMBED Equation.3 .

Q31. La vitesse s'écrit : EMBED Equation.3 .

Q32. Si l'on augmente la concentration en substrat (à concentration initiale en enzyme constante), [S] deviendra très grande devant K_M et l'expression de la vitesse tendra vers $k_2[E]_0$. Il s'agit donc de la vitesse maximale qu'on puisse obtenir en augmentant la concentration en substrat.

On peut également voir que dès que tout l'enzyme est complexé sous forme de complexe enzyme-substrat, [E] libre devient négligeable devant [ES], donc $[ES] \approx [E]_0$ et l'expression de la vitesse devient $k_2[E]_0$. C'est donc la vitesse maximale atteinte lorsque la concentration en enzyme augmente par rapport à la concentration en substrat.

Q33. On exprime EMBED Equation.3 à partir de l'expression précédente :

EMBED Equation.3 . Alors si l'on trace EMBED Equation.3 en fonction de EMBED Equation.3 et que le modèle correspond à la réaction, on obtiendra une droite de pente EMBED Equation.3 et d'ordonnée à l'origine EMBED Equation.3 .

Q34. On transforme l'expression précédente :

EMBED Equation.3 . Alors si l'on trace v en fonction de EMBED Equation.3 , et que le modèle est validé, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $v_{\max}$ et de pente $-K_M$.

Q35. On trace l'évolution de la concentration en produit P par exemple, et la pente de la tangente à l'origine donne la valeur de la vitesse initiale de la réaction.

Q36. Première méthode. L'inverse de l'ordonnée à l'origine donne la vitesse maximale : EMBED Equation.3 .

La pente vaut EMBED Equation.3 , donc EMBED Equation.3 .

Q37. Deuxième méthode. L'opposé de la pente donne la constante de Michaelis : $K_m = 22,1 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-2}$. L'ordonnée à l'origine donne la vitesse maximale : $v_{\max} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les deux résultats sont compatibles, la deuxième méthode est plus simple à interpréter.

Q38. On écrit l'équation de la réaction, les formules semi-développées sont données dedans.

Q39. Cette réaction est la réaction de Williamson. On peut proposer un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$ sachant que l'halogénoalcane est peu encombré et que le nucléophile est fort. Le mécanisme est présenté à la question précédente.

Q40. L'alcoolate s'obtient à partir de l'alcool et de sodium.

$\text{ROH} + \text{Na} = \text{RO}^- + \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$.

On doit utiliser un solvant aprotique sinon il réagirait avec l'alcoolate et redonnerait l'alcool. On peut à la rigueur utiliser l'alcool correspondant à l'alcolate comme solvant.

Q41. Équation de la réaction :

Q42. On propose un mécanisme

En l'absence de H^+ , l'addition du méthanol sur l'alcène est moins rapide : il s'agit d'une assistance électrophile. En plus, l'ion H^+ est régénéré à la fin du mécanisme : il n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan.

Q43. On a ici des réactifs simples à obtenir, issus de l'industrie, et l'on n'a pas à utiliser de sodium pour obtenir l'alcoolate.

Q44. Demi-équation électronique du méthanol :

EMBED Equation.3

Q45. Demi-équation électronique du dioxygène :

EMBED Equation.3

Q46. Si le courant sort de la demi-pile 2, c'est que c'est le pôle positif. Alors la demi-pile 1 est le pôle négatif, et la force électromotrice s'exprime :

EMBED Equation.3

Q47. Si le courant sort de la demi-pile 2, c'est que les électrons y arrivent et sont consommés. Alors il y a une réduction, la demi-pile 2 est la cathode. L'électrode 1 est donc l'anode.

La réaction qui se produit est donc :

EMBED Equation.3

Q48. On sait que pour une mole de méthanol consommé, 6 électrons sont échangés, donc la quantité d'électricité est **EMBED Equation.3** . Calculons l'avancement, c'est-à-dire la quantité de méthanol contenue dans $v = 10,0 \text{ mL}$.

EMBED Equation.3 .

Finalement : **EMBED Equation.3**

Si l'on admet que son rendement soit de 80%, la quantité d'électricité fournie ne sera que de $1,3 \cdot 10^5 \text{ C}$.

Q49. Comme l'intensité est la dérivée de la quantité d'électricité, on peut écrire, en considérant l'intensité comme constante :

EMBED Equation.3

C'est l'autonomie classique d'un ordinateur portable...