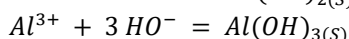
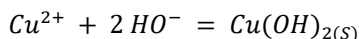


DS n° 1 chimie
Equilibres en solutions aqueuses & 1^{er} principe de la thermodynamique

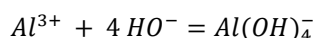
- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

Problème 1 : Neutralisation d'effluents par une solution d'hydroxyde de potassium

Certaines industries, notamment celle du traitement des métaux, mais aussi les tanneries, produisent comme effluents des solutions aqueuses chargées de sels de métaux lourds. Le premier traitement d'épuration consiste à effectuer la précipitation de ces métaux sous forme d'hydroxydes. Nous allons nous intéresser à la neutralisation d'un effluent contenant du cuivre (chlorure de cuivre II) et de l'aluminium (chlorure d'aluminium), dont les réactions de précipitation sont :



On supposera que les seules espèces aluminiques présentes en solution sont Al^{3+} et $Al(OH)_4^{-}$ qui sont reliées par un équilibre dépendant du pH :



Les constantes K_{S1} , K_{S2} et β_4 de ces équilibres sont données par :

$$pK_{S1} = pK_S(Cu(OH)_2) = 19$$

$$pK_{S2} = pK_S(Al(OH)_3) = 33$$

$$\log \beta_4 = \log \beta_4(Al(OH)_4^{-}) = 34$$

On simule ce processus au laboratoire de la façon suivante :

- dans un bécher, on verse $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution A de potasse de concentration $C = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$
- à l'aide d'une burette, on ajoute progressivement une solution B contenant des ions Cu^{2+} , Al^{3+} et NO_3^{-} dont la concentration est $C' = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour chacun des 2 cations. Le pH de cette solution B est de 3.

On relève en continu le pH et on dose les espèces en solution sur des prélèvements de volume négligeable. Le graphe du pH en fonction du volume de solution B ajouté est donné sur la figure 1 ci dessous. La concentration totale en aluminium dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la figure 2. La concentration totale en cuivre dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la figure 3.

Figure 1 : Relevé du pH en fonction du volume de solution B ajouté

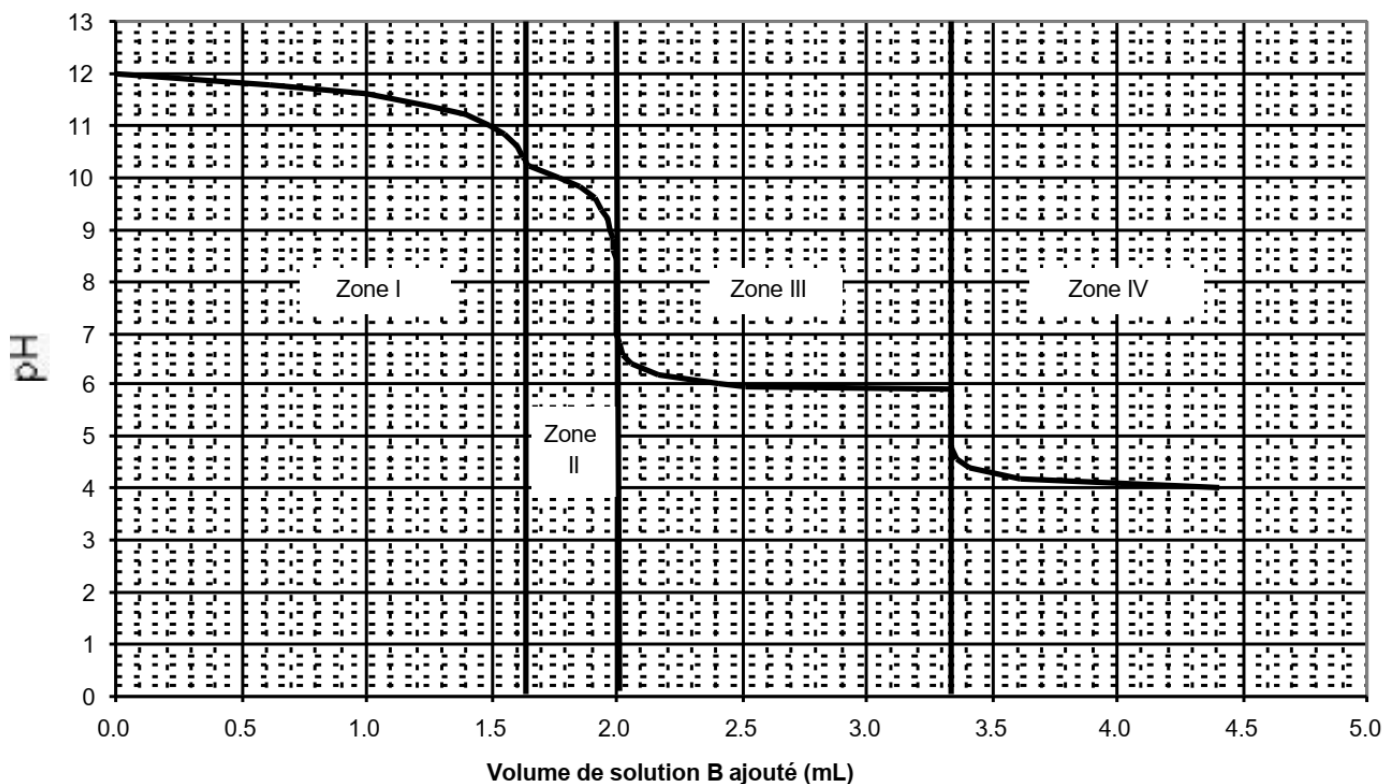


Figure 2 : Concentration totale en aluminium dissout en fonction du volume de solution B ajouté

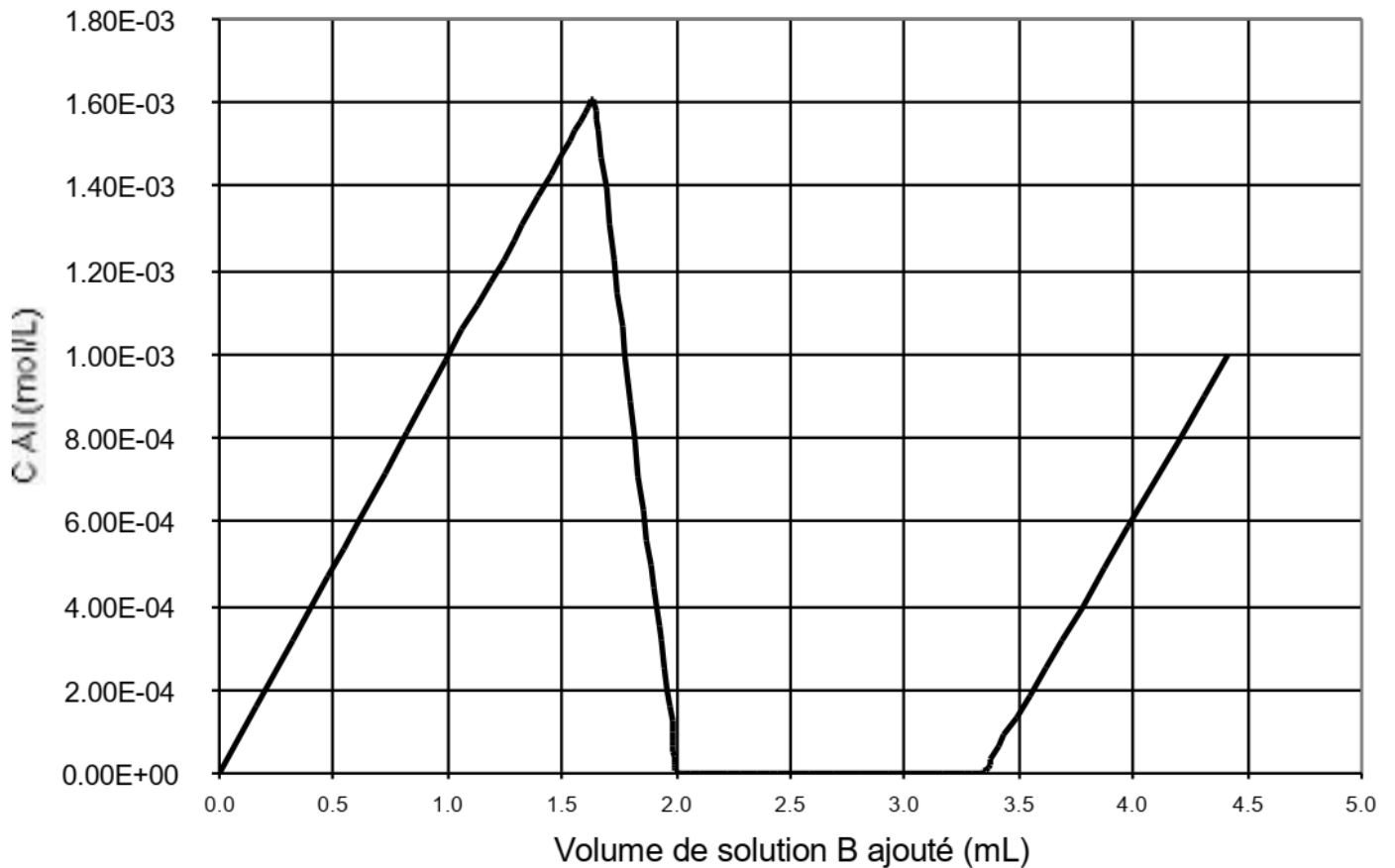
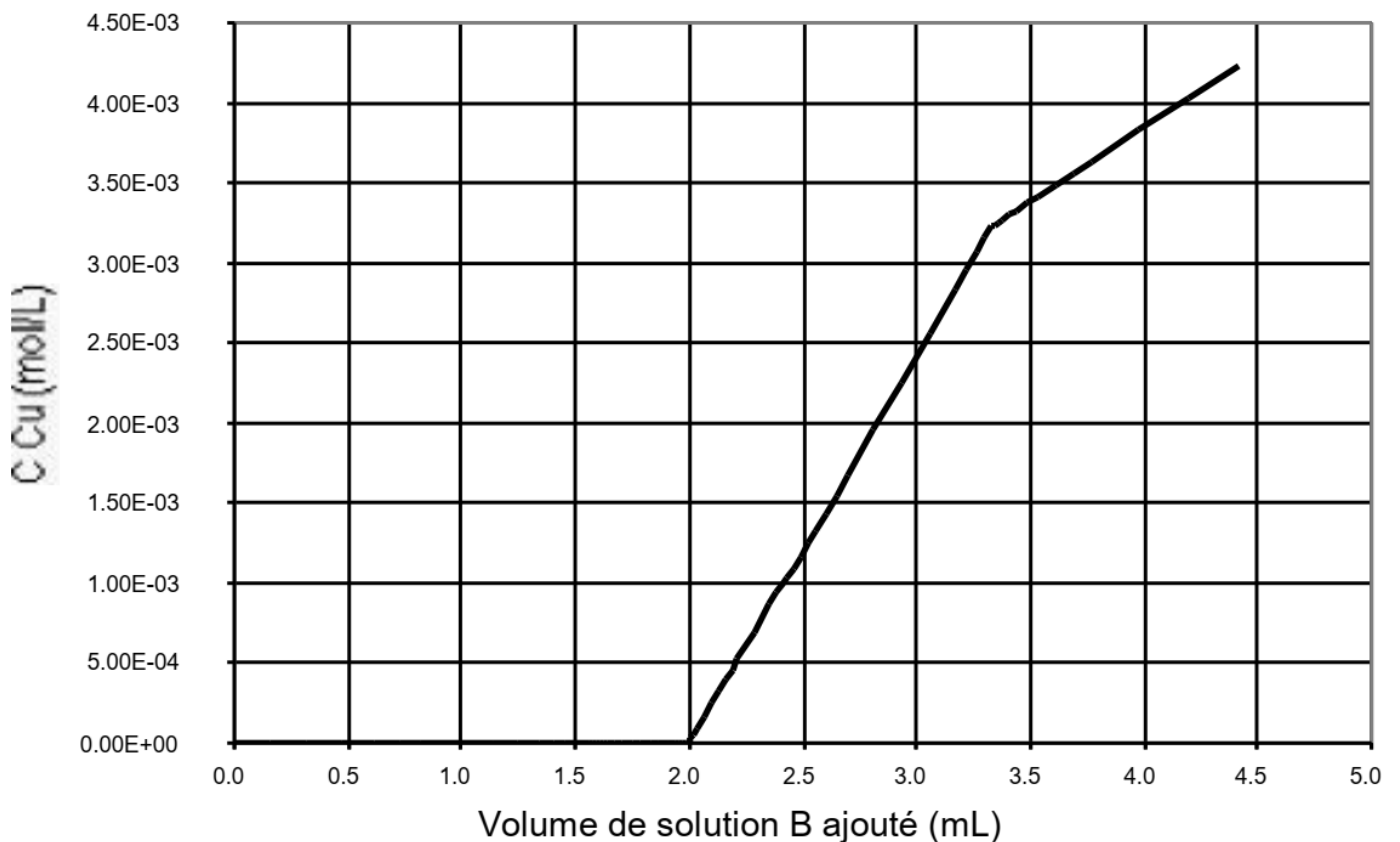


Figure 3 : Concentration totale en cuivre dissout en fonction du volume de solution B ajouté



On s'intéresse tout d'abord à la solution initiale (solution B) simulant l'effluent à traiter.

1. Montrer qu'elle est stable, c'est-à-dire que la précipitation des hydroxydes ne s'y produit pas spontanément.
2. Montrer que la concentration en ions hydronium (H^+) est négligeable devant la concentration en cations métalliques. On négligera l'effet des ions hydronium de l'effluent dans toute la suite du problème.

On distingue sur la courbe de variation du pH en fonction du volume d'effluent ajouté (figure 1) plusieurs zones, numérotées de I à IV, qui correspondent à des systèmes réactionnels différents que nous allons chercher à comprendre.

Zone I

- Donner une expression du pH de la solution en fonction de K_e , β_4 , $[Al^{3+}]$ et $[Al(OH)_4^-]$.
- Quelles sont les conditions de pH dans la zone I ? En déduire sous quelle forme majoritaire se trouve l'aluminium dissout dans cette zone.
- Décrire l'équilibre, impliquant des ions HO^- , de solubilisation de $Al(OH)_3(s)$ en cette espèce majoritaire. En calculer la constante K_{S3} . On donnera l'expression littérale en fonction des concentrations, puis en fonction des grandeurs définies dans l'énoncé et enfin la valeur numérique de $\log K_{S3}$.
- Montrer qu'il ne se forme qu'un seul précipité dans la zone I et l'identifier. Montrer que ce précipité se forme dès que la première goutte d'effluent, d'un volume égal à $V_g = 0,05 \text{ mL}$, est ajoutée.

Zone II

- Montrer, en prenant l'exemple du point de coordonnées (Volume ajouté : $V_1 = 2 \text{ mL}$; $pH = 8$), que la zone II correspond à deux précipités.
- Connaissant le volume ajouté ($V_{I-II} = 1,6 \text{ mL}$), justifier la valeur du pH du point séparant la zone I de la zone II.
- Identifier l'espèce aluminique soluble majoritaire dans la zone II : en déduire la composition qualitative de la solution obtenue si on interrompt l'ajout d'effluent dans la zone II.
- Expliquer la forme de la courbe de concentration totale d'élément aluminium en solution en fonction du volume ajouté (courbe 2) dans les zones I et II.

Zone III

- Sans effectuer de calcul d'équilibre, justifier que le volume de 2,0 mL marque la transition de la zone II à la zone III.
- Dans la zone III, la concentration en cuivre soluble, présentée sur la courbe 3, augmente fortement avec le volume d'effluent versé : expliquer ce phénomène en écrivant la (ou les) réaction(s) prépondérante(s) dans cette zone. Expliquer aussi pourquoi le pH varie peu dans cette zone.

Zone IV

- Décrire les phénomènes intervenant dans la zone IV.

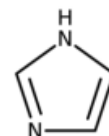
Conclusion

- Proposer une méthode de séparation des hydroxydes d'une part et de la solution aqueuse d'autre part.
- L'aluminium n'est pas toxique (c'est même un produit de traitement des eaux très utilisé), alors que les sels de cuivre sont fortement nuisibles pour l'environnement : à quel rapport (volume ajouté)/(volume initial de solution d'hydroxyde de potassium) faut-il arrêter le processus ?

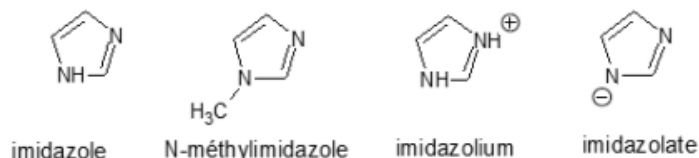
Problème 2 : L'imidazole en solution aqueuse

Cet exercice s'intéresse à l'imidazole, un composé organique aromatique. Le cycle de l'imidazole est un motif qui se retrouve dans de nombreux composés d'intérêt biologique, comme l'histidine, la purine, ou l'histamine.

L'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon.



Données



Masses molaires en g mol^{-1} : $M(H) = 1,01$; $M(Cl) = 35,45$; $M(\text{imidazole}) = 68,08$

Constantes d'acidité à 298 K : $pK_a(\text{ion imidazolium/imidazole}) = 7,0$; $pK_a(\text{imidazole/ion imidazolate}) = 14,5$

On trouve sur le site d'AAT Bioquest les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :

- préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié ;
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl ;
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

On adoptera les notations suivantes :

- imidazole ImH
- ion imidazolium ImH_2^+
- ion imidazolate Im^-

1. Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité. On ne cherchera pas à prouver que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Le cycle imidazole se retrouve dans la structure de l'histidine, un acide aminé, qui possède trois sites ayant des propriétés acido-basiques (entourés sur la **figure 1**).

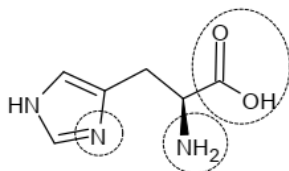
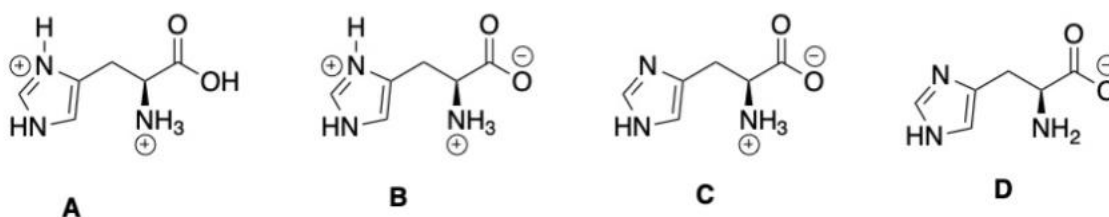


Figure 1 - Mise en évidence des sites acido-basiques de l'histidine

L'histidine présente donc quatre formes acido-base représentées ci-dessous :



On adoptera la notation suivante pour les espèces acido-basiques intervenant dans ces couples : $A = HisH_3^{2+}$, $B = HisH_2^+$, $C = HisH$ et $D = His^-$. On donne le pK_a du couple $HisH_3^{2+}/HisH_2^+$ qui vaut 1,8.

On réalise le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine $HisH$ à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de titrage présentée sur la **figure 2**.

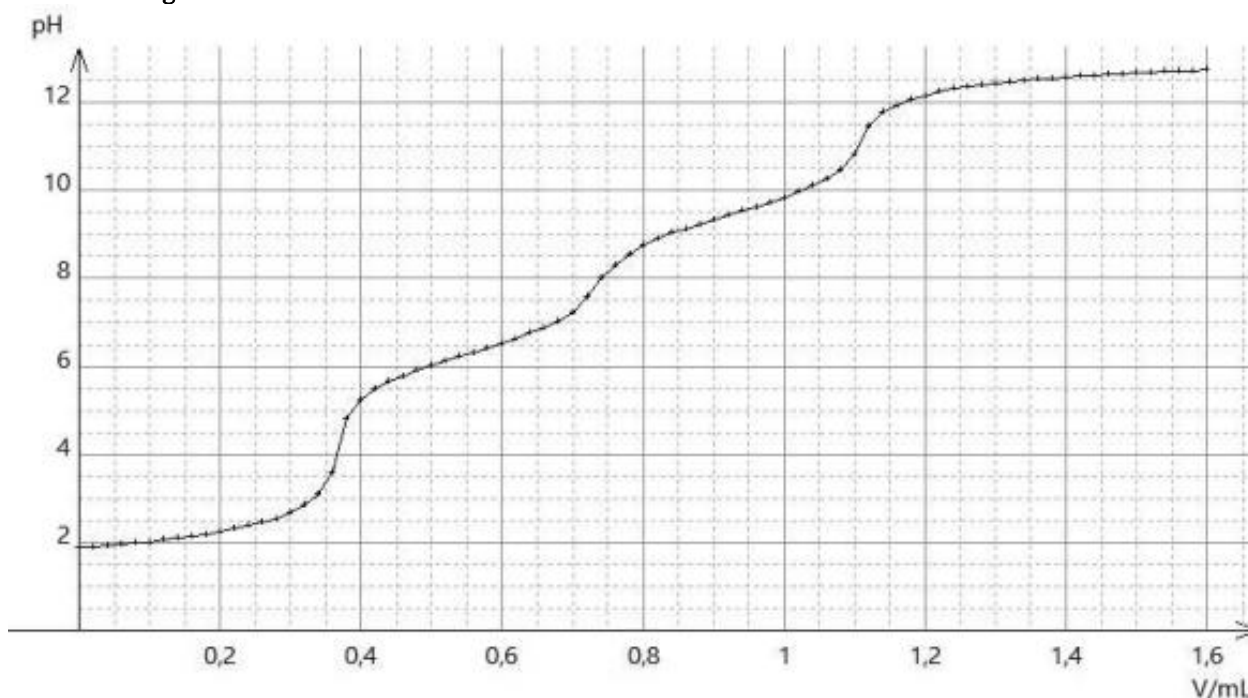


Figure 2 - Courbe pH-métrique obtenue pour le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On adoptera la notation suivante pour les espèces acido-basiques intervenant dans ces couples : $HisH_3^{2+}$, $HisH_2^+$, $HisH$ et His^- . On donne le pK_a du couple $HisH_3^{2+}/HisH_2^+$ qui vaut 1,8.

2. Expliquer pourquoi on a ajouté de l'acide chlorhydrique à la solution d'histidine avant le titrage.
3. Déterminer, grâce à l'établissement d'un bilan de matière, la composition du mélange initial.
4. Interpréter l'allure de la courbe. Pour cela, on donnera les réactions support de titrage pour chaque équivalence observée et on justifiera les volumes équivalents obtenus.
5. À l'aide de la **figure 2**, proposer une estimation des pK_a associés aux deux autres couples acido-basiques de l'histidine à la température de l'expérience en explicitant la démarche.
6. En déduire le diagramme de prédominance de l'histidine.

En solution aqueuse, l'imidazole forme des complexes avec de nombreux cations métalliques. Ces complexes servent de modèles pour l'étude de la complexation en milieu biologique entre des métaux et des molécules possédant des groupements de type imidazole, comme des motifs histidine. On s'intéresse ici à la complexation des ions argent Ag^+ par l'imidazole.

L'imidazole, noté L, forme avec l'ion Ag^+ deux complexes, l'un à un ligand, noté $[AgL]^+$ et l'autre à deux ligands, noté $[AgL_2]^+$. On donne les courbes de distribution sur la **figure 3**.

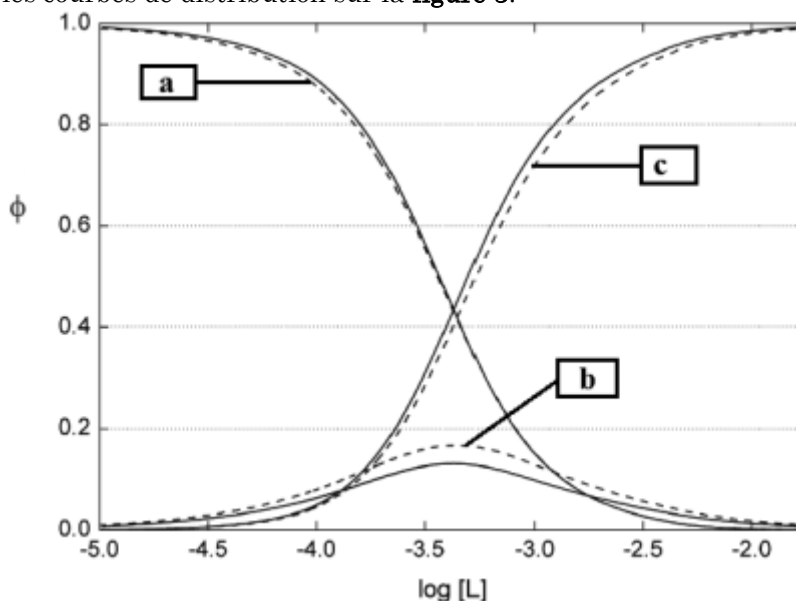
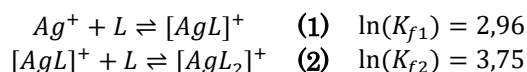


Figure 3 - Courbes de distribution pour les complexes des ions argent (I) avec l'imidazole (en pointillés) à 298,15 K (les courbes en trait plein correspondent aux complexes des ions argent (I) avec l'histidine, non étudiées); Φ représente la fraction molaire de l'espèce concernée tandis que $[L]$ représente la concentration en quantité de matière en ligand libre¹

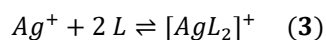
7. Attribuer les courbes **a**, **b** et **c** aux espèces chimiques concernées en justifiant.
8. Commenter la stabilité de l'espèce chimique intermédiaire (espèce **b**). Écrire une équation pour la réaction, notée **(0)**, qui permet d'illustrer votre réponse.

On donne à 25 °C les valeurs suivantes des grandeurs associées aux réactions modélisant la formation successive des complexes avec l'imidazole :



Les enthalpies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température.

9. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction **(0)**. Commenter.
10. Déterminer la valeur de la constante de formation globale β_2 du complexe à deux ligands, à 25°C, associée à la réaction suivante :



Problème 3 : Évolution de température d'un système siège d'une transformation chimique exothermique en réacteur fermé, script python

On étudie une transformation chimique isobare modélisée par une unique équation de réaction de type :



On souhaite tracer l'évolution de la température du système jusqu'à ce que la transformation soit terminée à 99,9 % et superposer sur ce graphe la valeur de la température finale notée T_{adia} atteinte dans le réacteur en supposant la transformation totale.

La transformation est réalisée dans les conditions et avec les hypothèses suivantes :

- ✓ Le réacteur est fermé, de volume constant, et est considéré parfaitement calorifugé, donc la transformation est adiabatique.
- ✓ Initialement 1 mol de A est introduite dans le réacteur.
- ✓ La température initiale est $T_0 = 298 K$.
- ✓ La pression est maintenue constante à 1 bar.

¹ Czoik, Rozalia & Heintz, A. & John, E. & Marczak, Wojciech. *Acta Physica Polonica A* 2008, 114, 51-56

- ✓ Les paramètres cinétiques de la réaction sont respectivement pour l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel $E_a = 20,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A = 1,93 \text{ s}^{-1}$
 - ✓ L'enthalpie standard de réaction est considérée indépendante de T dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
 - ✓ Enthalpie standard de réaction à T_o associé à l'équation $A = B : \Delta_r H^\circ(T_o) = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - ✓ Capacité thermique du réacteur supposée indépendante de la température : $C = 250 \text{ J.K}^{-1}$
 - ✓ Capacité thermique molaire standard du réactif supposée indépendante de la température : $C_A^o = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 - ✓ Capacité thermique molaire standard du produit supposée indépendante de la température : $C_B^o = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
1. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A, établir la relation entre $d\xi$ et dt .
 2. Etablir la relation entre $d\xi$ et dT à partir de l'application du premier principe dans le réacteur adiabatique.
 3. A partir d'un bilan enthalpique exprimer puis calculer la température finale notée T_{adia} atteinte dans le réacteur en supposant la réaction totale et calculer sa valeur numérique.

On utilise ici un script python et la méthode d'Euler afin d'estimer lorsque le temps varie de dt , l'évolution correspondante de l'avancement de la réaction $d\xi$ et de la température dT .

Le pas dt est choisi en fonction de la cinétique de la réaction, on choisit un pas de 0,05 seconde et les calculs sont répétés jusqu'à ce que 99,9 % de A soit transformé.

On demande de compléter les lignes suivantes de ce script soit sur votre copie, soit sur l'annexe en fin de sujet :

4. Compléter les lignes : 19, 25, 30, 37, 49 et 51 à 53.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 from math import exp
3
4 # Modelisation dans des conditions
5 # adiabatiques
6 ## Systeme etudie
7 # 1 mol de A sont introduits
8 # dans un réacteur calorifugé.
9 # On cherche a determiner l'evolution de la temperature en fonction du temps
10 |
11 ## Donnees
12
13 T0 = 298          # Temperature initiale (K)
14 CmA = 30         # Capacite thermique molaire standard de A (J/K/mol)
15 CmB = 20         # Capacité thermique molaire standard de B (J/K/mol)
16 C = 250         # Capacité thermique du réacteur de B (J/K)
17 n0 = 1          # quantité de matière initiale de A (mol)
18 Delta_rH0 = -20000 # Enthalpie standard de reaction (J/mol)
19 dt = .....     # Pas de temps pour le calcul (s)
20
21
22 ## Constante cinetique (loi d'Arrhenius)
23 def k(T):
24     # Renvoie la constante cinetique k(s-1) à la temperature T
25     return .....
26 T = T0          # Initialisation de la température
27 TT = [T]        # Initialisation de la liste des temperatures
28 ksi = 0         # Initialisation de l'avancement de la reaction
29 t = 0           # Initialisation du temps
30 tt = .....     # Initialisation de la liste des valeurs de temps
31
32
33 ## Methode d'Euler - lorsque le temps augmente de dt...
34 while ksi < 0.999*n0:
35     # On s'arrete lorsque 99.9% de A est transformé
36     dksi = k(T)*(n0-ksi)*dt      # increment de l'avancement - réaction d'ordre 1 par rapport à A
37     dT = .....                  # increment de temperature - réacteur adiabatique
38

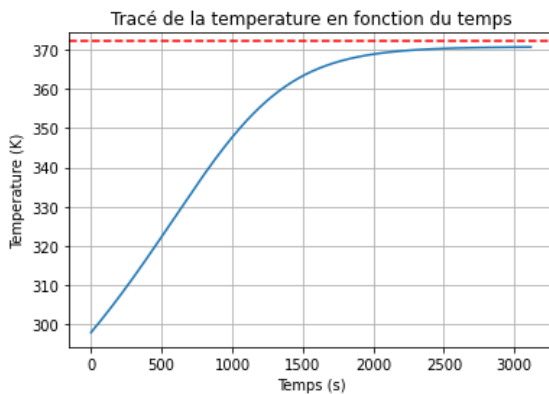
```

```

39 # Incrementation des variables
40 ksi = ksi + dksi # ksi augmente de dksi
41 T = T + dT      # T augmente de dT
42 t = t + dt      # t augmente de dt
43
44 # Stockage des variables
45 TT.append(T)
46 tt.append(t)
47
48 ## détermination de la température de flamme adiabatique
49 Tadia= ..... ; print('Tadia =',Tadia,'K' )]
50 ## Trace du graphe
51 plt.title('.....')
52 plt.xlabel('.....')
53 plt.ylabel('.....')
54 plt.plot(tt,TT)
55 plt.axhline(y=Tadia, color = 'r', linestyle = '--')
56 plt.grid()
57 plt.show()
58 plt.savefig('Temperature.png')

```

☞ Tadia = 372.0740740740741 K



Problème 4 : Les acides α -aminés

La glycine, un acide α -aminé présent dans les protéines, ingrédient essentiel à la vie sur Terre, a été détecté pour la première fois sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko par la sonde européenne Rosetta. Nous allons nous intéresser ici à l'étude de la glycine et des acides α -aminés en général. Nous étudierons leurs propriétés en solution aqueuse dans une première partie et l'apport calorifique des protéines dans une deuxième partie.

Données

- Masses molaires atomiques

Elément	H	C	N	O
Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	14,0	16,0

- Propriétés acido-basiques de différents couples acide-base de Bronsted :
 - Acide carboxylique ($RCOOH/RCOO^-$) : $pK_A \approx 4$
 - Amine (RNH_3^+/RNH_2) : $pK_A \approx 10$
 - Glycine : $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,6$
 - Asparagine : $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 8,7$
 - Thréonine : $pK_{A1} = 2,6$; $pK_{A2} = 10,4$
- Enthalpies standard de formation à 298 K

	urée _(s)	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)	-333.1	-393.5	-285.8

- Capacité thermique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4.18 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- Incertitude-type sur les volumes V

u(V)	Burette graduée	Pipette de 25 mL		Fiole jaugée de 50 mL
		Jaugée	Graduée	
	0.1 mL	0.05 mL	0.2 mL	0.1 mL

Les acides aminés en solution aqueuse

Les acides α -aminés, de formule générale $R - CH(NH_2) - COOH$, sont les constituants des protéines, macromolécules naturelles aux fonctions biologiques multiples. Le plus simple d'entre eux est la glycine $H_2N - CH_2 - COOH$. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à ses propriétés. C'est un solide incolore, soluble dans l'eau.

1. Nommer les fonctions chimiques présentes dans les acides aminés. Donner le nom de la glycine en nomenclature IUPAC.

La glycine présente des propriétés acido-basiques auxquelles on peut associer deux grandeurs notées pK_{A1} et pK_{A2} .

2. Etablir un diagramme de prédominance de la glycine en précisant les représentations moléculaires des espèces majoritaires dans chaque domaine.

On s'intéresse à présent à l'électrophorèse, technique chromatographique mettant en jeu la migration de particules chargées sous l'action d'un champ électrique. Elle permet de séparer et d'analyser un mélange de plusieurs acides aminés. L'échantillon à analyser (contenant le mélange d'acides aminés) est déposé au centre d'un support solide conducteur soumis à un champ électrique entre ses deux extrémités (Figure 1).

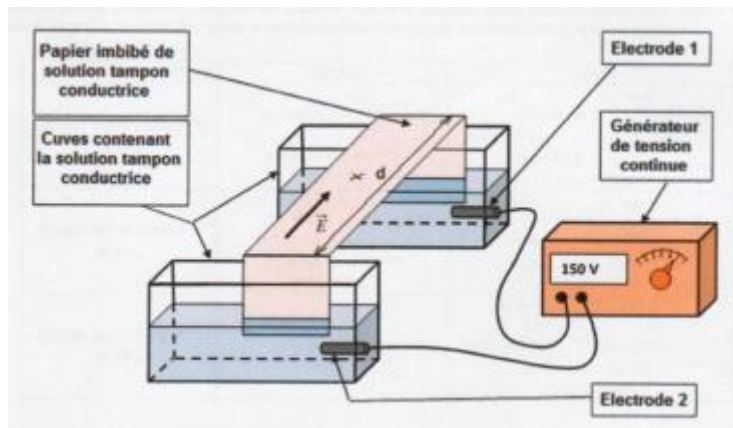


Figure 1 : Dispositif d'électrophorèse

On appelle pH isoélectrique d'une espèce chimique, noté pI , le pH pour lequel cette espèce ne migre pas dans un champ électrique. On peut prévoir la valeur de pI en calculant le pH pour lequel la charge nette de l'espèce étudiée est nulle, à partir des valeurs de pK_A associées aux propriétés acido-basiques des différents groupements ionisables de la molécule.

3. Montrer que le pH isoélectrique de la glycine est égal à :

$$pI = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$$

Un mélange de trois acides aminés : glycine, asparagine et thréonine est déposé sur la ligne centrale. Le résultat de la figure 2 est obtenu après l'établissement du champ électrique.

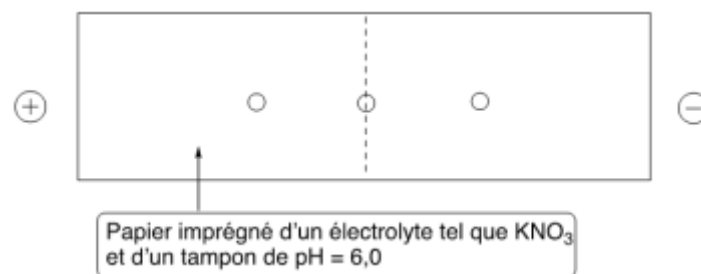


Figure 2 : Résultat de la séparation par électrophorèse d'un mélange de glycine, asparagine et thréonine

4. Détailler la démarche permettant d'identifier les trois acides aminés sur le résultat de l'électrophorèse, puis positionner qualitativement les trois acides aminés à la fin de l'expérience.

La glycine est un additif alimentaire, noté E640. Elle est également vendue comme complément alimentaire. On souhaite vérifier que ce complément est bien de la glycine pure comme indiqué sur l'étiquette. On prépare une solution (S) en dissolvant une masse $m = 0,10 \text{ g}$ de complément dans $25,0 \text{ mL}$ d'eau. Cette solution (S) est complétée à $V_0 = 50 \text{ mL}$ par de l'eau distillée puis dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_T = 0.100 \pm 0.001 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH -métrie et conductimétrie. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3.

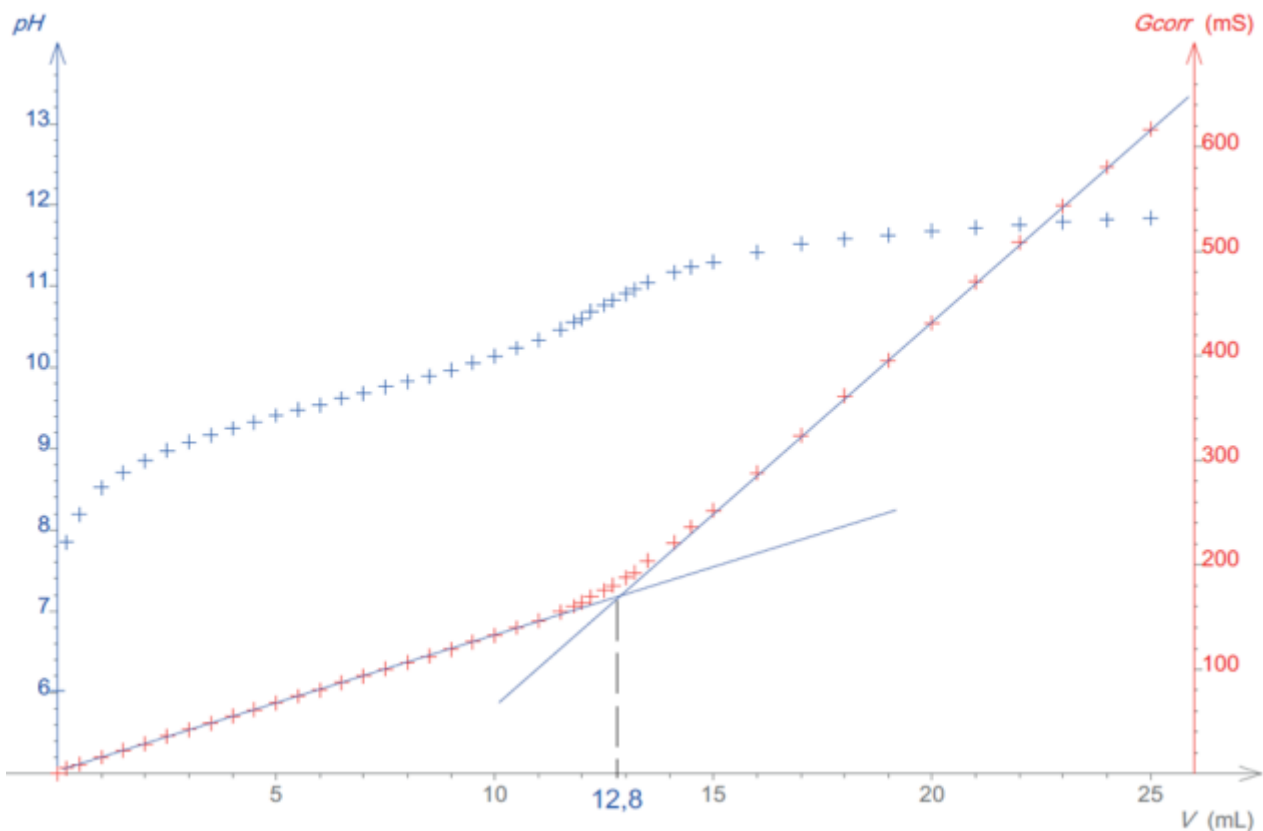


Figure 3 : Résultats de suivi pH-métrique et conductimétrique obtenus lors du dosage de la solution (S)

La conductance corrigée, G_{corr} , est définie à partir de la conductance G par la relation :

$$G_{cor} = G \times \frac{V_0 + V}{V_0} \text{ avec } V \text{ volume de réactif titrant ajouté}$$

5. Rappeler la (les) grandeur(s) physique(s) mesurée(s) lors d'une mesure conductimétrique. Préciser le lien entre cette (ces) grandeur(s) et la conductivité.
6. Donner l'équation-bilan de la réaction support de titrage. Exploiter les résultats expérimentaux de la figure 3 de manière à déterminer la masse de glycine dans la solution (S).
7. Calculer l'incertitude-type sur la masse mesurée $u(m)$. Le complément alimentaire est-il de la glycine pure ? Justifier.
8. Justifier l'allure obtenue pour la courbe de suivi conductimétrique.
9. Montrer, en justifiant la réponse, que l'exploitation d'une des courbes de la figure 3 permet d'accéder à une grandeur thermodynamique caractéristique des couples acido-basiques.

Protéines dans l'alimentation et apport calorique : Apport calorique du dipeptide phénylalanine - acide aspartique

Les protéines alimentaires sont des macro-nutriments indispensables car non seulement elles constituent une source d'acides aminés naturels essentiels (au nombre de 8) qui ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme, mais elles fournissent également de l'énergie au même titre que les lipides et les glucides.

On se propose ici de déterminer l'apport calorique moyen, par gramme de protéine, en prenant comme modèle le dipeptide phénylalanine - acide aspartique. Le document 2 en annexe présente la méthode employée en thermochimie alimentaire.

10. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la combustion du dipeptide dans la bombe calorimétrique, sachant qu'à l'issue de la combustion, l'élément azote se retrouve sous forme de diazote gazeux et l'eau produite est à l'état liquide.
11. À l'aide des données thermodynamiques et des résultats expérimentaux présentés dans le document 2, évaluer le pouvoir calorifique PC du dipeptide exprimé en $kJ \cdot g^{-1}$.
12. En déduire l'enthalpie standard de combustion du dipeptide.

Les valeurs des apports caloriques des aliments protéinés indiqués sur les emballages diffèrent de celles que l'on peut déterminer par calorimétrie. La raison en est que, lors de la combustion, l'azote contenu dans les protéines conduit à la formation de diazote alors que lors de leur métabolisme, l'azote des aliments est converti en urée $(NH_2)_2C = O$.

13. Écrire l'équation de la réaction qui modélise le métabolisme du dipeptide dans l'organisme.

14. À l'aide des données thermodynamiques, déterminer la valeur du pouvoir calorifique PC' du dipeptide exprimé en $kJ \cdot g^{-1}$.
15. Commenter l'étiquette d'un complément alimentaire riche en protéines reproduite dans la figure 4.

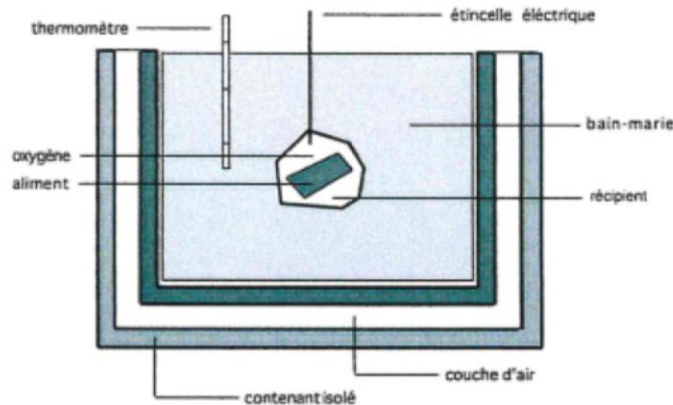
3 Whey			Par	30 gr.	100 gr.
	Par	30 gr.	100 gr.		
Valeur énergétique		492 kJ	1640 kJ		
		115,8 kcal	386 kcal		
Protéines		22 gr.	73 gr.		
Glucides		3,83 gr.	12,75 gr.		
Lipides		1,55 gr.	5,16 gr.		
Arginine		0,45 gr.	1,49 gr.		
Alanine		1,05 gr.	3,49 gr.		
Leucine		2,21 gr.	7,36 gr.		
Fenylalanine		0,63 gr.	2,11 gr.		
Tryptophane		0,29 gr.	0,98 gr.		
Lysine		2,07 gr.	6,89 gr.		
Isoleucine		1,33 gr.	4,45 gr.		
				Aspartate	2,3 gr. 7,65 gr.
				Serine	0,97 gr. 3,22 gr.
				Histidine	0,36 gr. 1,19 gr.
				Thréonine	1,39 gr. 4,65 gr.
				Proline	1,15 gr. 3,82 gr.
				Tyrosine	0,55 gr. 1,82 gr.
				Valine	1,23 gr. 4,12 gr.
				Méthionine	0,46 gr. 1,54 gr.
				Cystine	0,46 gr. 1,54 gr.
				Acide glutamique	4,76 gr. 15,85 gr.
				Glycine	0,30 gr. 0,99 gr.
				Complexe d'enzymes digestives	49,8 mg. 166 mg.

Figure 4 : Etiquette d'un complément alimentaire

Document 2. Détermination de l'apport calorifique des aliments

Pour accéder à l'apport énergétique des aliments, il est possible d'utiliser la calorimétrie indirecte, laquelle repose sur la mesure du transfert thermique mis en jeu lors de la combustion des aliments (thermochimie alimentaire).

Pour cela, on réalise la combustion dans un récipient placé dans une enceinte calorifugée remplie d'eau. Un morceau d'aliment est introduit dans le récipient et celui-ci est ensuite rempli de dioxygène. Un courant électrique permet d'enflammer le mélange {aliment-dioxygène}. L'énergie libérée par la combustion de l'aliment est alors transmise à l'eau du bain entourant le récipient dont on mesure la température. Le transfert thermique libéré par l'oxydation représente la valeur énergétique totale de l'aliment. Ramené à un gramme d'aliment, ce transfert thermique définit son pouvoir calorifique PC exprimé en $kJ \cdot g^{-1}$ qui est égal à l'opposé de l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse.



Volume d'eau : 2000 mL. La combustion de 2,00 g du dipeptide phénylalanine - acide aspartique ($C_{13}H_{16}N_2O_6$) conduit à une augmentation de la température de l'eau de $4,10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Problème 5 : Elaboration d'un ciment

Données :

- Masse molaire :

Elément	H	C	Ca	O
Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	40,0	16,0

- Enthalpie standard de formation à 298 K :

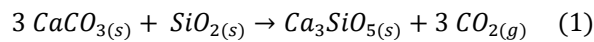
	$CaCO_{3(s)}$	$CO_{2(g)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-1206	-393	-910	-2930

- Capacités thermiques molaires standard à pression constant (considérées indépendantes de la température) :

	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
C_{pm}° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Le ciment Portland est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire ($CaCO_{3(s)}$) et d'argile (constituée de $SiO_{2(s)}$ et Al_2O_3).

Le constituant principal du ciment non hydraté est le silicate de calcium $Ca_3SiO_{5(s)}$ formé selon la transformation totale (1) :



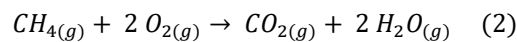
- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_{(1)}^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

On admet dans la suite que $\Delta_r H_{(1)}^\circ$ peut être considérée comme indépendante de la température.

On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_p à fournir pour transformer une tonne de calcaire $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction (1) effectuée à 1700 K sous la pression $p = 1 \text{ bar}$.

- Ecrire la relation entre Q_p et $\Delta_r H_{(1)}^\circ$, puis calculer Q_p .

L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_{(2)}^\circ = -830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

On étudie la combustion sous 1 bar d'une mole de méthane avec la quantité stœchiométrique d'air, initialement à 298 K.

- Calculer la température finale atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant que la transformation est adiabatique et que les capacités thermiques molaires isobares standard sont indépendantes de la température.

On veut utiliser pour effectuer la réaction (1) la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2).

- Quelle masse de méthane faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de calcaire $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction (1) ?

Problème 6 : Thermokarst dû aux bulles de méthane

Données :

Constituant physicochimique	$CH_4(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(liq)$
$\Delta_f H^\circ(298K)$ en $kJ \cdot mol^{-1}$	-74,4	-111	-393,5	-285,8

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

Numéros atomiques : hydrogène H ($Z = 1$), carbone C ($Z = 6$) et oxygène O ($Z = 8$)

L'hydrate de méthane (CH_4)₈, $46H_2O$, naturellement présent dans le sol, est un composé d'origine organique, constitué d'une fine cage de glace dans laquelle le méthane CH_4 est piégé : le sol gelé constitue une sorte d'éponge qui stabilise le méthane sous forme solide. L'hydrate de méthane est stable à des basses températures et de fortes pressions. À une profondeur donnée, un réchauffement peut le rendre instable, donnant naissance à de l'eau liquide et à du gaz méthane. Les bulles de méthane forment une sorte de nasse qui vient éclater à la

surface, engendrant le thermokarst. On voit des cratères gigantesques se former comme sur la photo ci-après. Ce cratère a une profondeur $H = 50\text{ m}$ et un rayon $R = 40\text{ m}$.



Photographie extraite d'articles Wikipédia

En Sibérie, le réchauffement climatique est 2,5 fois plus important qu'ailleurs et certains biologistes craignent que des virus vieux de plusieurs milliers d'années soient ainsi réactivés et créent des situations sanitaires à très haut risque.

La taïga peut avoir l'aspect d'un véritable brasier pendant les mois d'été. Le départ des feux peut être d'origine humaine mais ils sont entretenus par la grande quantité de méthane qui vient en surface. Le méthane est auto-inflammable comme le montre l'existence des feu-follets au-dessus des marécages.

1. Proposer des formules de Lewis pour les molécules d'eau, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de méthane.
2. Écrire les réactions de combustion complète (réaction 1) ou incomplète (réaction 2) du méthane. Une combustion complète donne naissance à la forme oxydée du carbone CO_2 tandis qu'une combustion incomplète donne naissance à la forme oxydée CO .
3. Calculer les enthalpies standards de ces deux réactions, supposées indépendantes de la température.
4. En assimilant les bulles de méthane à des sphères, de rayon de 40 m à 273 K et 1 bar, calculer l'énergie maximale libérée par l'oxydation de la bulle. Évaluer le volume d'air nécessaire. On considère les gaz parfaits et l'air comme un mélange parfait contenant 20 % de dioxygène et du diazote.
5. En supposant l'oxydation complète totale (1), quelle température obtiendrait-on à partir d'une température estivale de 27°C ? On supposera la combustion suffisamment rapide pour supposer que le système siège de la transformation chimique évolue de manière isobare adiabatique. On admet que les gaz parfaits sont caractérisés par une capacité thermique molaire isobare qui vaut $C_p = 21\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

La capacité thermique isobare molaire de l'eau liquide vaut $C_p' = 75\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et son enthalpie molaire de vaporisation vaut $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = L_{\text{vap}} = 40,8\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Commenter, sachant que la température d'auto-inflammation des herbes sèches et brindilles est de l'ordre de 300 °C.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 from math import exp
3
4 # Modelisation dans des conditions
5 # adiabatiques
6 ## Systeme etudie
7 # 1 mol de A sont introduits
8 # dans un réacteur calorifugé.
9 # On cherche a determiner l'evolution de la temperature en fonction du temps
10 |
11 ## Donnees
12
13 T0 = 298          # Temperature initiale (K)
14 CmA = 30         # Capacite thermique molaire standard de A (J/K/mol)
15 CmB = 20         # Capacité thermique molaire standard de B (J/K/mol)
16 C = 250          # Capacité thermique du réacteur de B (J/K)
17 n0 = 1          # quantité de matière initiale de A (mol)
18 Delta_rH0 = -20000 # Enthalpie standard de reaction (J/mol)
19 dt = .....      # Pas de temps pour le calcul (s)
20
21
22 ## Constante cinetique (loi d'Arrhenius)
23 def k(T):
24     # Renvoie la constante cinetique k(s-1) à la temperature T
25     return .....
26 T = T0          # Initialisation de la température
27 TT = [T]        # Initialisation de la liste des temperatures
28 ksi = 0         # Initialisation de l'avancement de la reaction
29 t = 0           # Initialisation du temps
30 tt = .....      # Initialisation de la liste des valeurs de temps
31
32
33 ## Methode d'Euler - lorsque le temps augmente de dt...
34 while ksi < 0.999*n0:
35     # On s'arrete lorsque 99.9% de A est transformé
36     dksi = k(T)*(n0-ksi)*dt          # increment de l'avancement - réaction d'ordre 1 par rapport à A
37     dT = .....                      # increment de temperature - réacteur adiabatique
38
39     # Incrementation des variables
40     ksi = ksi + dksi # ksi augmente de dksi
41     T = T + dT      # T augmente de dT
42     t = t + dt      # t augmente de dt
43
44     # Stockage des variables
45     TT.append(T)
46     tt.append(t)
47
48 ## détermination de la température de flamme adiabatique
49 Tadia= ..... ; print('Tadia =',Tadia,'K' )
50 ## Trace du graphe
51 plt.title('.....')
52 plt.xlabel('.....')
53 plt.ylabel('.....')
54 plt.plot(tt,TT)
55 plt.axhline(y=Tadia, color = 'r', linestyle = '--')
56 plt.grid()
57 plt.show()
58 plt.savefig('Temperature.png')

```