La méthanisation

Bac S 2017 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Sur l'annexe, compléter les deux étapes du mécanisme d'hydrolyse de la cellulose avec les flèches courbes qui expliquent les formations ou les ruptures de liaisons.

Données utiles $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$; $\chi(\mathrm{C}) \approx \chi(\mathrm{H})$

Première étape : le carbone lié à l'oxygène du cycle et à l'oxygène du pont est appauvri en électrons, car $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$. Deux flèches manquent :

- (1) d'un doublet non liant de l'atome O^- de $\mathrm{E}-\mathrm{CO_2}^-$ vers ce carbone : la liaison $\mathrm{C}-\mathrm{O}$ de l'ester se forme ;
- (2) du doublet de la liaison entre ce carbone et l'oxygène du pont vers cet oxygène : la liaison se rompt.

Deuxième étape : trois flèches manquent :

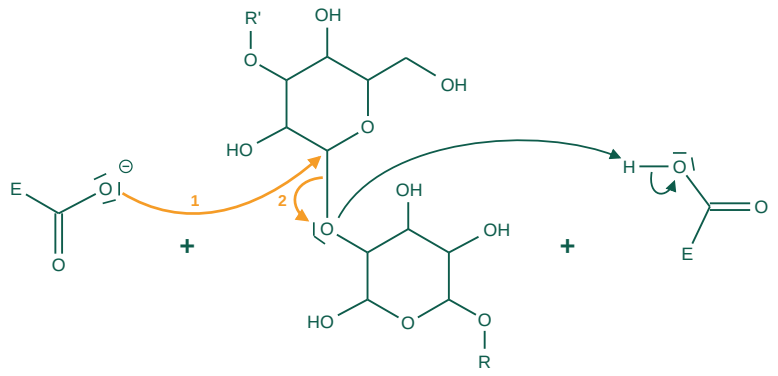
- (1) du doublet de la liaison entre le carbone du cycle et l'oxygène de l'ester vers cet oxygène, qui redevient O^- ;
- (2) d'un doublet non liant de l'atome O^- du second groupe $\mathrm{E}-\mathrm{CO_2}^-$ vers un atome H de l'eau ;
- (3) du doublet de cette liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ de l'eau vers l'atome d'oxygène de l'eau.

Deux flèches à ajouter à la première étape, trois à la deuxième (voir l'annexe complétée).

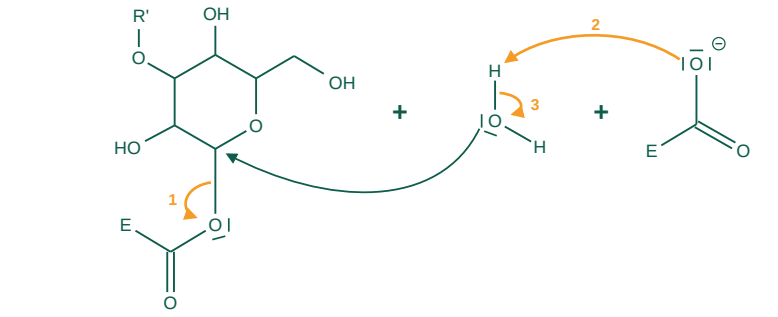
PIÈGE
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons, pas celui d'un atome : elle ne part jamais d'un H ni d'une charge, toujours d'un doublet (trait d'un doublet non liant ou trait d'une liaison).

MÉTHODE
Comparer réactifs et produits : pour chaque liaison formée, une flèche part d'un doublet du site donneur vers le site accepteur ; pour chaque liaison rompue, une flèche part de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

Première étape (réactifs)



Deuxième étape (réactifs)



1.1 · Annexe complétée (réactifs de chaque étape) : en vert, les flèches déjà tracées par le sujet ; en orange, les flèches à ajouter, numérotées comme dans la copie.

1.2 Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction d'hydrolyse de la cellulose.

Données utiles figure 1 : $c_m(0) = 4{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; la cellulose est totalement consommée en fin de réaction

À la date $t_{1/2}$, l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale.

La cellulose finit par disparaître entièrement : à $t_{1/2}$, la moitié de la cellulose initiale a été consommée, donc

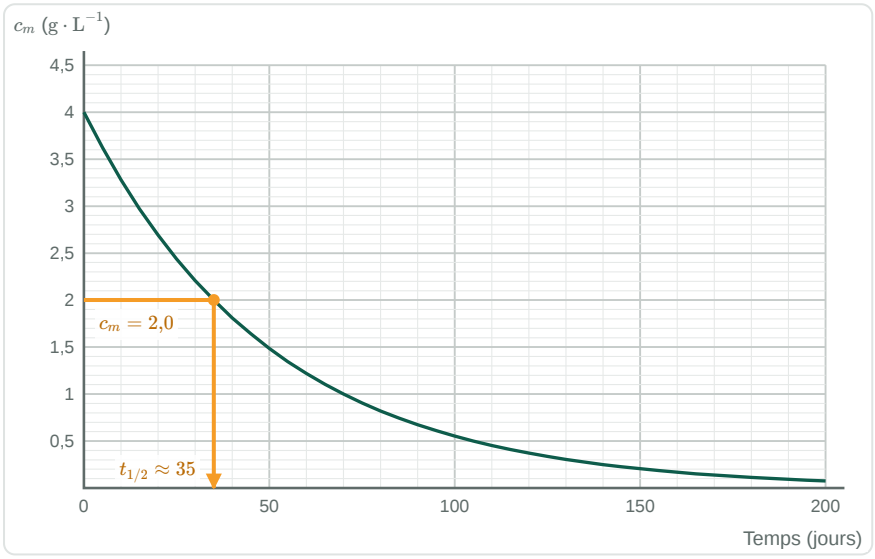
$$c_m(t_{1/2}) = \frac{c_m(0)}{2} = \frac{4{,}0}{2} = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Lecture de l'abscisse correspondante sur la figure 1 :

$t_{1/2} \approx 35$ jours

PIÈGE
Ne pas prendre la moitié de la durée totale de l'expérience (100 jours). On divise par deux la concentration initiale, puis on lit la date correspondante sur la courbe.

COMPRENDRE
Une graduation horizontale vaut 10 jours : la lecture donne 35 jours à quelques jours près, soit deux chiffres significatifs au mieux.



1.2 · Figure 1 du sujet : lecture de $t_{1/2}$ pour $c_m = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

1.3 En déduire le pourcentage massique de cellulose restant dans le digesteur au bout d'une durée égale à $3\,t_{1/2}$. Commenter.

Données utiles $t_{1/2} \approx 35$ jours (1.2) ; $c_m(0) = 4{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

La figure 1 montre que la concentration est divisée par deux à chaque durée $t_{1/2}$: $2{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 35 jours, $1{,}0$ à 70 jours, $0{,}5$ à 105 jours.

À $3\,t_{1/2} = 3 \times 35 = 105$ jours, il reste donc la fraction $\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$ de la masse initiale (le volume du digesteur est constant), ce que confirme la lecture :

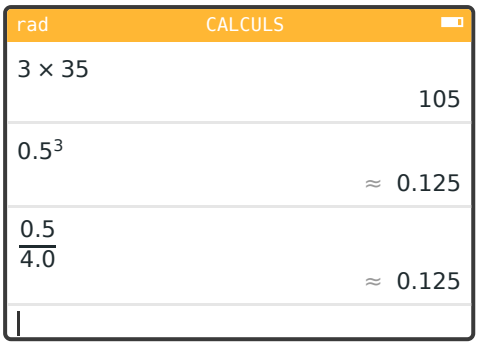
$$\frac{c_m(3\,t_{1/2})}{c_m(0)} = \frac{0{,}5}{4{,}0} = 0{,}125 = 12{,}5\ \%$$

Commentaire : après trois temps de demi-réaction, l'hydrolyse n'est pas terminée. La concentration du réactif, facteur cinétique, diminue : la transformation ralentit et il reste encore de la cellulose à 200 jours.

Il reste environ 12,5 % de la cellulose initiale à $3\,t_{1/2} = 105$ jours.

COMPRENDRE
Cette division par deux à chaque $t_{1/2}$ n'est pas générale : elle caractérise une réaction d'ordre 1, dont la courbe est une exponentielle décroissante. On la vérifie donc sur le graphique avant de l'utiliser.

À LA CALCULATRICE



1.4 Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

« Propan- » : chaîne de trois atomes de carbone ; « acide -oïque » : groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ en bout de chaîne.

$\mathrm{CH_3-CH_2-C(=O)-OH}$: le carbone du groupe carboxyle porte une double liaison $\mathrm{C=O}$ et une liaison simple $\mathrm{C-OH}$.

PIÈGE
Le carbone du groupe carboxyle compte dans la chaîne : l'acide propanoïque a trois atomes de carbone en tout, pas trois en plus du $-\mathrm{COOH}$.

1.5 Montrer que, parmi les trois acides carboxyliques formés lors des réactions 1 et 2, seul l'acide propanoïque est compatible avec le spectre RMN. Attribuer chaque signal du spectre à un groupe de protons équivalents de l'acide propanoïque.

Données utiles figure 2 : un singulet vers 11,7 ppm, un quadruplet vers 2,4 ppm, un triplet vers 1,2 ppm

Le spectre présente trois signaux : la molécule possède trois groupes de protons équivalents.

- Acide éthanoïque $\mathrm{CH_3-COOH}$: deux groupes de protons équivalents ($\mathrm{CH_3}$ et COOH), donc deux signaux. Il ne convient pas.
- Acide butanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-COOH}$: quatre groupes, donc quatre signaux. Il ne convient pas.
- Acide propanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$: trois groupes ($\mathrm{CH_3}$, $\mathrm{CH_2}$, COOH), donc trois signaux. Il convient.

Attribution, avec la règle des $(n+1)$-uplets (n protons portés par les carbones voisins) :

- les protons de $\mathrm{CH_3}$ ont $n = 2$ voisins (ceux de $\mathrm{CH_2}$) : triplet, vers 1,2 ppm ;
- les protons de $\mathrm{CH_2}$ ont $n = 3$ voisins (ceux de $\mathrm{CH_3}$) : quadruplet, vers 2,4 ppm ;
- le proton de COOH n'a aucun voisin ($n = 0$) : singulet, vers 11,7 ppm.

Seul l'acide propanoïque donne trois signaux : triplet ($\mathrm{CH_3}$), quadruplet ($\mathrm{CH_2}$), singulet (COOH).

PIÈGE
La multiplicité d'un signal renseigne sur les voisins, pas sur le groupe lui-même : le triplet correspond à $\mathrm{CH_3}$ (voisin de $\mathrm{CH_2}$), et non à $\mathrm{CH_2}$.

COMPRENDRE
Le proton lié à l'oxygène ne se couple pas avec les autres ; proche de deux atomes d'oxygène, il a le déplacement chimique le plus grand. La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité.

1.6 Écrire la formule topologique de la molécule d'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles associées.

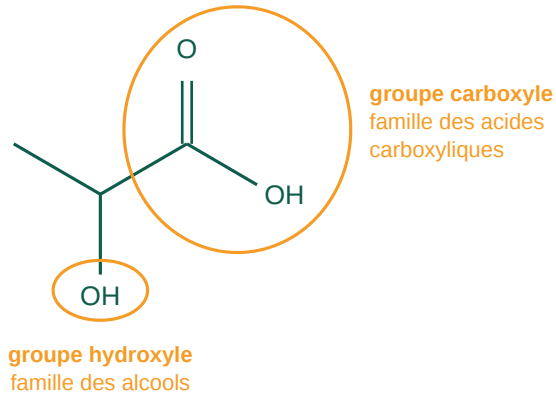
Données utiles acide lactique : $CH_3-CH(OH)-COOH$

La chaîne carbonée est une ligne brisée, sans écrire les C ni les H qu'ils portent (voir figure). Deux groupes caractéristiques :

- le groupe hydroxyle $-OH$, associé à la famille des alcools ;
- le groupe carboxyle $-COOH$, associé à la famille des acides carboxyliques.

Groupe hydroxyle (alcool) et groupe carboxyle (acide carboxylique), entourés sur la figure.

PIÈGE
Le $-OH$ du groupe carboxyle n'est pas un groupe hydroxyle : on entoure $-COOH$ en entier. Ne pas confondre le nom du groupe (carboxyle) et celui de la famille (acide carboxylique).



1.6 · Formule topologique de l'acide lactique ; en orange, les groupes caractéristiques entourés.

1.7 Utiliser la représentation de Cram pour représenter les énantiomères de la molécule d'acide lactique.

Le carbone central est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents : $-H$, $-OH$, $-CH_3$ et $-COOH$. C'est un atome de carbone asymétrique, noté C^* : la molécule est chirale et possède deux énantiomères.

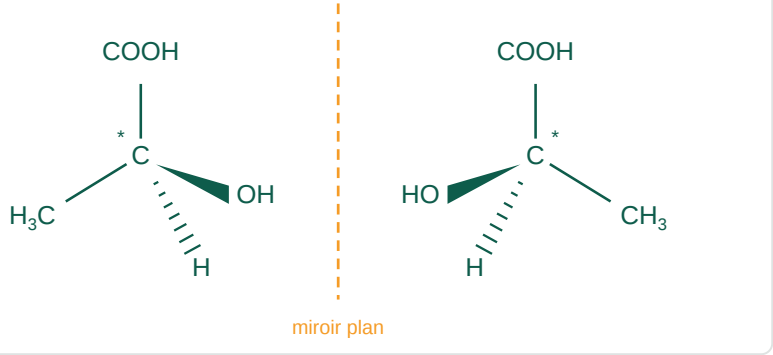
Cram : trait plein dans le plan de la feuille, triangle plein vers l'avant, hachures vers l'arrière.

On dessine une première molécule, puis son image dans un miroir plan.

Les deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables (voir figure).

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique, les énantiomères et la représentation de Cram relevaient du programme de Terminale S ; ils ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

MÉTHODE
Autre tracé accepté : garder le même dessin et échanger deux des quatre groupes portés par C^*, par exemple H et OH.



1.7 · Les deux énantiomères de l'acide lactique en représentation de Cram, images l'un de l'autre dans un miroir plan.

2 Estimer le nombre d'habitants dont la consommation énergétique annuelle serait couverte par cette usine de méthanisation.

Données utiles $V_{\text{biogaz}} = 750\,000\ \text{m}^3$ par an, dont 60 % de méthane en volume ; $V_m = 0{,}024\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{meth}} = 838\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1\ \text{kWh} = 3600\ \text{kJ}$; $E_{\text{hab}} = 1{,}0\ \text{MWh}$

Volume de méthane produit en un an :

$$V_{\text{CH}_4} = 0{,}60 \times V_{\text{biogaz}} = 0{,}60 \times 750\,000 = 4{,}5 \times 10^5\ \text{m}^3$$

Quantité de matière de méthane :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_m} = \frac{4{,}5 \times 10^5}{0{,}024} = 1{,}875 \times 10^7\ \text{mol}$$

Énergie libérée par la combustion de ce méthane :

$$E = n_{\text{CH}_4} \times E_{\text{meth}} = 1{,}875 \times 10^7 \times 838 = 1{,}57 \times 10^{10}\ \text{kJ}$$

Conversion : $E = \dfrac{1{,}57 \times 10^{10}}{3600} = 4{,}36 \times 10^6\ \text{kWh} = 4{,}36 \times 10^3\ \text{MWh}.$

Nombre d'habitants : $N = \dfrac{E}{E_{\text{hab}}} = \dfrac{4{,}36 \times 10^3}{1{,}0}$

$N \approx 4{,}4 \times 10^3$: l'usine couvre la consommation annuelle d'environ 4 400 habitants.

PIÈGE
Deux oublis fréquents : le facteur 0,60 (seul le méthane brûle) et la conversion des kJ en kWh puis en MWh ($1\ \text{MWh} = 1000\ \text{kWh}$) avant de diviser par E_{hab}.

COMPRENDRE
60 %, V_m et E_{hab} sont donnés avec deux chiffres significatifs : le résultat final en garde deux. Les valeurs intermédiaires sont conservées sans arrondi dans la calculatrice.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer la démarche (volume de méthane, quantité de matière, énergie, conversion, nombre d'habitants), puis poser un calcul par étape, chacun avec sa relation littérale et son unité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

0.60 × 750 000 ≈ 450000

450 000 / 0.024 ≈ 1.875 × 10^7

18 750 000 × 838 = 15 712 500 000

1.57125 × 10^10 / 3600 ≈ 4364583

4 364 583.333 / 1000 ≈ 4364.583