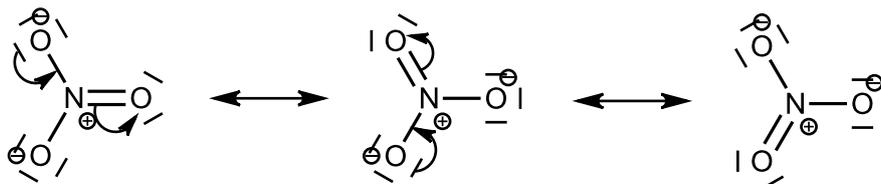
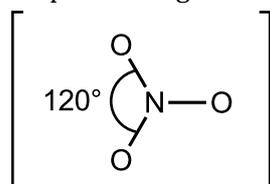


B - À propos de la méthanotrophie

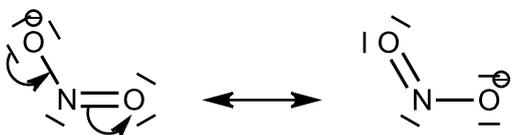
B.1. B.1.1. Ion nitrate NO_3^- :



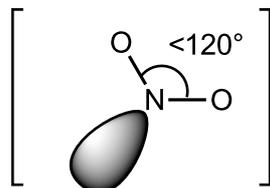
Le type VSEPR est AX_3 . Les trois formules mésomères équivalentes traduisent la stricte équivalence des trois liaisons N-O. L'ion nitrate est donc plan et sa géométrie est celle d'un **triangle équilatéral** :



Ion nitrite NO_2^- :



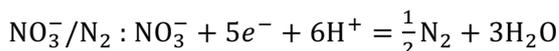
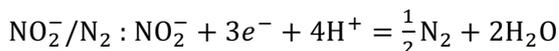
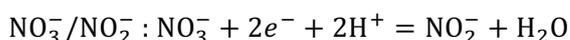
Le type VSEPR est AX_2E_1 . La géométrie est donc dérivée de la géométrie trigonale, avec un sommet du triangle occupé par un doublet non liant : l'ion nitrite est **coudé**. L'angle $\widehat{\text{ONO}}$ mesure un peu moins de 120° car le doublet non liant est plus répulsif que les liaisons N-O, par ailleurs équivalentes entre elles et de même longueur.



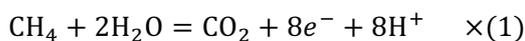
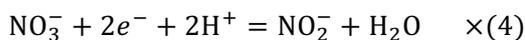
B.1.2. On détermine les nombres d'oxydation de l'azote dans les trois espèces évoquées dans l'énoncé.

espèce chimique	n.o. de N
NO_3^-	+V
NO_2^-	+III
N_2	0

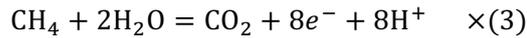
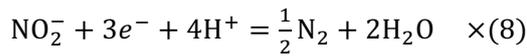
Ceci permet d'envisager trois couples Ox/Red :



B.1.3. On écrit les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et on trouve la combinaison linéaire qui élimine les électrons :



B.1.4. On écrit les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et on trouve la combinaison linéaire qui élimine les électrons :



L'énoncé ne précise pas clairement si le méthane, le dioxyde de carbone et le diazote sont des gaz ou si ces espèces sont dissoutes. Néanmoins, étant donné qu'il s'agit d'organismes en milieu aqueux, on peut supposer que toutes les espèces de l'équation sont plutôt des solutés en faible concentration. Ainsi, en remplaçant l'activité de chaque soluté par sa concentration et l'activité de l'eau, solvant, par 1, le quotient réactionnel s'exprime :

$$Q = \frac{[\text{CO}_2]^3[\text{N}_2]^4(c^\circ)^{12}}{[\text{CH}_4]^3[\text{NO}_2^-]^8[\text{H}^+]^8}$$

... où c° désigne la concentration unitaire ($c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement).

Soit K° la constante d'équilibre de la réaction.

Si un système est initialement à l'équilibre, alors le quotient réactionnel Q_0 est tel que $Q_0 = K^\circ$ d'après la loi de Guldberg et Waage.

Si à partir de cet état **le pH augmente**, c'est-à-dire **si $[\text{H}^+]$ diminue**, alors **le quotient réactionnel Q va augmenter**. On aura donc $Q > K^\circ$. Le système doit donc évoluer dans le sens indirect.

Un pH plus élevé est donc défavorable à la méthanotrophie.

B.1.5. On imagine un système où la réaction $\text{CH}_4 + 4\text{NO}_3^- = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ serait à l'équilibre. Dans ce cas, il y a **unicité du potentiel**, c'est-à-dire que la formule de Nernst donne la même valeur quelle que soit la demi-équation électronique à laquelle on applique.

En notant $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 60 \text{ mV}$, $E^\circ_1 = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$ et $E^\circ_2 = E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$, on peut alors écrire :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-](c^\circ)^2} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^8}{[\text{CH}_4](c^\circ)^8}$$

On en déduit :

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^8}{[\text{CH}_4](c^\circ)^8} - \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{NO}_3^-]^4[\text{H}^+]^8}{[\text{NO}_2^-]^4(c^\circ)^8} = \frac{e^\circ}{8} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}_2^-]^4}{[\text{CH}_4][\text{NO}_3^-]^4}$$

On reconnaît sous le logarithme le quotient réactionnel, qui est égal à la constante d'équilibre recherchée puisqu'on est à l'équilibre par hypothèse, donc :

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{e^\circ}{8} \log K^\circ$$

$$K^\circ = 10^{\frac{8(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{e^\circ}} = 10^{80}$$

On constate que $K^\circ \gg 1$: cette réaction est **très favorable thermodynamiquement**.

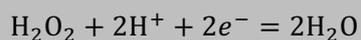
Elle ne peut toutefois pas être rigoureusement totale car les réactifs sont des solutés et qu'un soluté ne peut jamais disparaître totalement (si sa concentration tendait vers zéro, le quotient réactionnel tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par $Q = K^\circ$).

B.2. B.2.1. La molécule $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ possédant une liaison simple $\text{O} - \text{O}$, on détermine :

Le nombre d'oxydation de O dans H_2O_2 est de +I.

L'espèce chimique H_2O_2 est le **peroxyde d'hydrogène**. La solution aqueuse commerciale de cette espèce se nomme « **eau oxygénée** ».

Demi-équation électronique du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



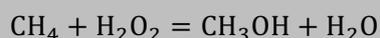
B.2.2. Dans le méthane, l'atome de carbone n'est lié qu'à des atomes d'hydrogène, un peu moins électronégatifs que lui : son nombre d'oxydation est de **-IV**.

Dans CH_3OH , l'atome de carbone est lié à un atome d'oxygène, plus électronégatif. Son nombre d'oxydation est alors de **-II**.

Par comparaison des n.o. ($-II > -IV$), on en déduit que $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_4$ forme un couple Ox/Red, où CH_3OH est l'oxydant et CH_4 le réducteur. La demi-équation électronique de ce couple est :

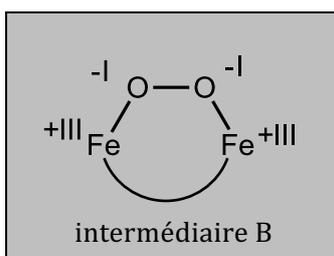


B.2.3. On soustrait les demi-équations électroniques écrites aux deux questions précédentes pour éliminer les électrons et obtenir :



B.2.4.a. Dans l'intermédiaire B, chaque atome O est lié à un atome Fe et à un autre atome O (liaison peroxyde) : c'est une situation identique à celle de la molécule H_2O_2 , **chaque atome O est donc au n.o. -I**.

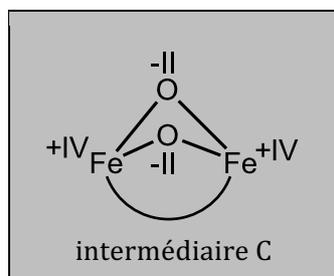
Comme A incorpore une molécule O_2 , où n.o.(O) = 0, pour devenir B, et que chaque atome O voit alors son n.o. diminuer de 1 unité, on en déduit que chaque atome Fe doit voir son n.o. augmenter de 1 unité, puisqu'il n'y a pas d'électron échangé. **Dans B, chaque atome Fe est donc au n.o. +III**.



B.2.4.b. D'après les indications fournies, l'oxygène est à son n.o. minimum dans C, soit **n.o.(O) = -II**, qui est le degré le plus habituel pour l'oxygène étant donné la forte électronégativité de cet élément. On en déduit qu'il n'y a plus de liaison peroxyde O-O. Comme, de plus, on sait que C est bicyclique, on en déduit que chaque atome O doit être lié aux deux atomes de fer pour former deux ponts.

Par le même raisonnement qu'à la question précédente, comme chaque atome O a vu son n.o. baisser de 1 unité pour passer de B à C et qu'il n'y a pas d'échange d'électron, on en déduit que chaque atome Fe a vu son n.o. augmenter de 1 unité.

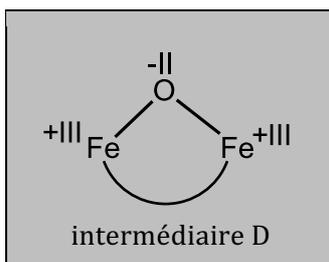
Dans C, chaque atome Fe est donc au **n.o. +IV**. Ce nombre d'oxydation est peu fréquent pour le fer, que l'on rencontre plus souvent aux n.o. +II ou +III. Cela confère sans doute un caractère très oxydant à cet intermédiaire C, qui lui permettra d'oxyder le méthane.



B.2.4.c. On peut évoquer l'instabilité du degré d'oxydation -I de l'oxygène, qui tend à acquérir son nombre d'oxydation minimal, -II. Il en résulte une relative fragilité de la liaison peroxyde O-O.

B.2.4.d. Lors du passage de C à D, on constate qu'un atome O a été incorporé par le méthane pour devenir le méthanol. Il ne reste donc plus qu'un oxygène en pont entre les deux atomes Fe, D redevient donc monocyclique. Le nombre d'oxydation du carbone passe de -IV à -II : comme il n'y a pas

d'échange d'électrons, on en déduit que chaque atome de fer voit son n.o. baisser d'une unité, pour retrouver le **nombre d'oxydation +III** :



B.2.4.e. Pour passer de D à A, ni l'oxygène ni l'hydrogène ne changent de n.o. (ils sont respectivement - II et +I dans H₂O, comme dans D et dans H⁺). Comme il y a incorporation de deux électrons, on en déduit que c'est **chaque atome de fer qui voit son n.o. baisser de 1 unité**, ce qui permet de retrouver le n.o. de - II du fer dans le composé A.

PARTIE II : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale

PARTIE III : Une nouvelle génération de batteries

seront publiées ultérieurement...