

ÉPREUVE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 17 février 2021

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 10 pages. Ne pas dégrafer le sujet.
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes sur le **document réponse fourni** qui comporte 8 pages.
- Les différentes parties sont indépendantes.
- La calculatrice est autorisée.

NOM :

Prénom :

Lycée :

PARTIE A : Pollution due à la circulation

Doc 1. La pollution est visible sur les immeubles. Elle est liée au trafic automobile, elle devient préoccupante en ville. Les habitations qui bordent certaines voies publiques portent souvent les stigmates des gaz d'échappement. Une épaisse poussière noire peut recouvrir certaines pierres blanches des bâtisses ce qui donne une impression de délabrement.



Doc 2. Les véhicules, dont les carburants sont à base de pétrole, libèrent dans l'air des oxydes d'azote (NO_x), entraînant une pollution atmosphérique. À très haute température, et sous pression élevée, le diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ de l'air réagissent pour former du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$. Ce gaz réagit ensuite avec le dioxygène de l'air pour donner du dioxyde d'azote $\text{NO}_2(\text{g})$, gaz de couleur rousse. Ces oxyde d'azote peuvent donner avec l'eau présente dans l'atmosphère de l'acide nitrique qui retombe sous forme de pluies acides.

Doc 3. Le calcaire, composé principalement de carbonate de calcium, est très sensible à l'acidité ambiante et se dégrade facilement au cours d'une réaction formant notamment du dioxyde de carbone.

Données : masse molaire atomique en g.mol^{-1} : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; Ca : 40,0
Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$; $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A.1. Formation d'oxyde d'azote $\text{NO}_x(\text{g})$

A.1.1. Écrire la réaction de synthèse du monoxyde d'azote qui a lieu dans les moteurs.

A.1.2. Écrire la réaction de synthèse du dioxyde d'azote qui a lieu dans l'atmosphère.

A.2. Formation d'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$ dans l'atmosphère

Elle se fait en plusieurs étapes qui font intervenir les couples NO_2/NO ; HNO_3/NO_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On considère qu'elles ont lieu en solution aqueuse.

A.2.1. Écrire les demi-équations électroniques qui correspondent à chaque couple.

A.2.2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par le dioxygène en présence d'eau.

A.3. Étude de la solution aqueuse d'acide nitrique

A.3.1. Définir un acide selon Brönsted.

A.3.2. Écrire la réaction de l'acide nitrique avec l'eau.

A.3.3. Une solution d'acide nitrique de concentration en quantité de matière en soluté apporté $c = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 4,5$. L'acide nitrique est-il fort ou faible ? Justifier.

A.4. Action de l'acide nitrique sur les pierres en calcaire

On étudie l'action de l'acide nitrique sur une pierre calcaire composée majoritairement de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en déterminant la quantité de matière en dioxyde de carbone formé. On considère que la quantité de matière en dioxyde de carbone présente dans l'air est négligeable.

La masse de la pierre calcaire vaut $m = 0,50$ g.

Dans un ballon fermé de 500 mL et muni d'un capteur de pression, à l'instant $t = 0$, on verse sur la pierre un volume $V_A = 200$ mL d'acide nitrique de concentration en quantité de matière en ions oxonium H_3O^+ $C_A = 2,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

Les couples mis en jeu sont $CO_2(g), H_2O(l)/CO_3^{2-}(aq)$ et $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$.

A.4.1. Retrouver l'équation de la réaction : $CO_3^{2-}(aq) + 2 H_3O^+(aq) \rightarrow CO_2(g) + 3 H_2O(l)$

A.4.2. Pourquoi les ions calcium et nitrate ne figurent-ils pas dans l'équation de la réaction ?

A.4.3. Calculer la quantité de matière de chacun des réactifs.

A.4.4. Compléter le tableau d'avancement.

A.4.5. Calculer l'avancement maximal x_{max} et en déduire le réactif limitant.

Lorsqu'il se forme un gaz au cours d'une transformation chimique, il peut être judicieux, si le volume du milieu réactionnel est constant, de mesurer l'évolution de la pression du système clos. Si l'on suppose ce gaz comme étant parfait, on peut écrire que l'augmentation de pression $\Delta P = (P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité de matière $n(CO_2(g))$ de dioxyde de carbone formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans le ballon :

$$(P - P_i) \times V_{gaz} = n(CO_2(g)) \times R \times T.$$

P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$, P la pression mesurée par le capteur et T la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience). P et P_i sont exprimées en pascal (Pa), V_{gaz} est exprimé en mètre cube (m^3), T est exprimée en Kelvin (K) et R est la constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$.

Relevé des valeurs lors de l'expérience : $P_i = 1013$ hPa ; à l'état final $P_f = 1109$ hPa ;

$T = 298$ K.

A.4.6. Quelle est la relation donnant l'avancement x de la réaction en fonction de $(P - P_i)$, V_{gaz} , R et T ?

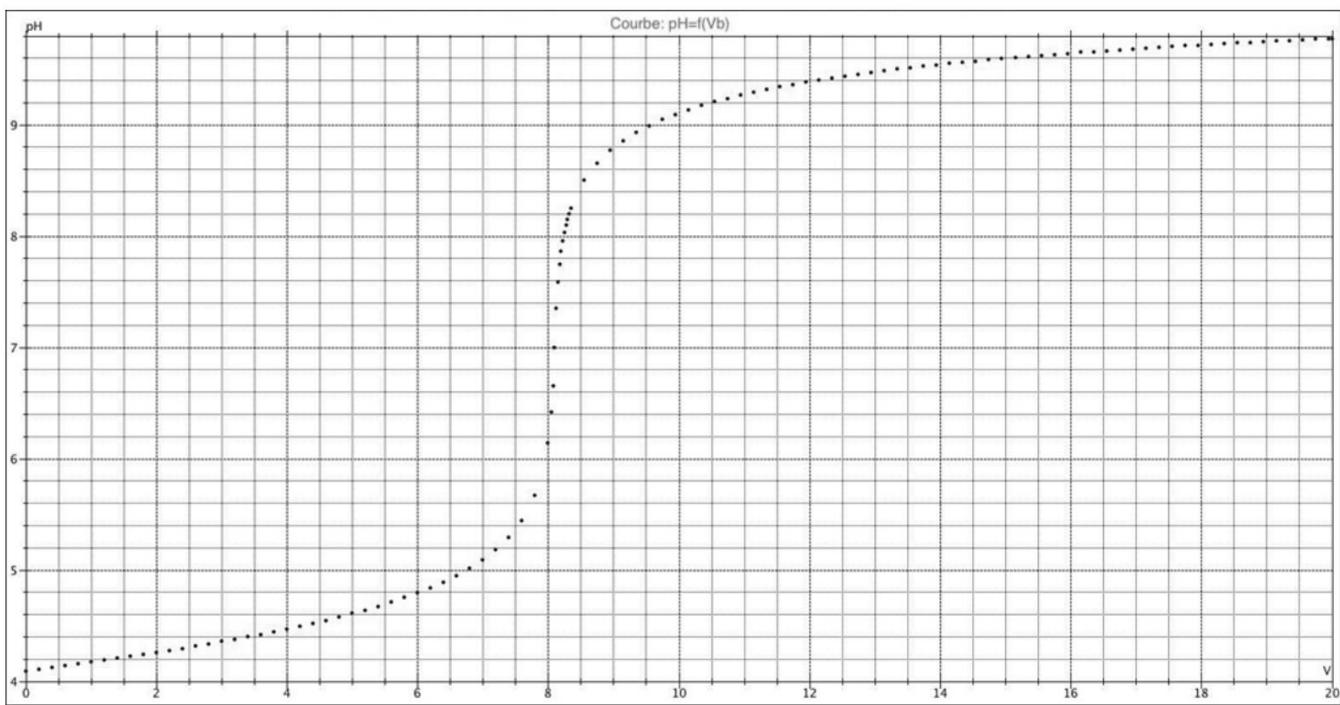
A.4.7. Écrire la relation donnant l'avancement x_f en fonction de P_f , P_i , V_{gaz} , R et T . Calculer x_f puis calculer le taux d'avancement et conclure sur la réaction entre l'acide nitrique et le calcaire.

A.5. Dosage de l'acide nitrique dans de l'eau de pluie acidifiée

À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève $V_A = 20,0$ mL d'une eau de pluie que l'on verse dans un bêcher de 50 mL. Le papier pH en donne une valeur proche de 4.

Le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration en quantité de matière $C_B = 2,0 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$.

Le titrage est suivi par pH-métrie.



A.5.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

A.5.2. Écrire la réaction de support du titrage.

A.5.3. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

A.5.4. Calculer la constante d'équilibre. Conclure.

A.5.5. Définir l'équivalence d'une réaction de titrage.

A.5.6. En utilisant la courbe de titrage et en explicitant la démarche par une phrase, déterminer le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence V_E .

A.5.7. En déduire la concentration de l'acide nitrique dans l'eau de pluie. Le résultat confirme-t-il la valeur de pH déterminée par le papier pH ?

A.5.8. Montrer qu'une erreur de 0,1 unité de pH au voisinage de 7 représente une augmentation de la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[H_3O^+]$ d'au moins 20%.

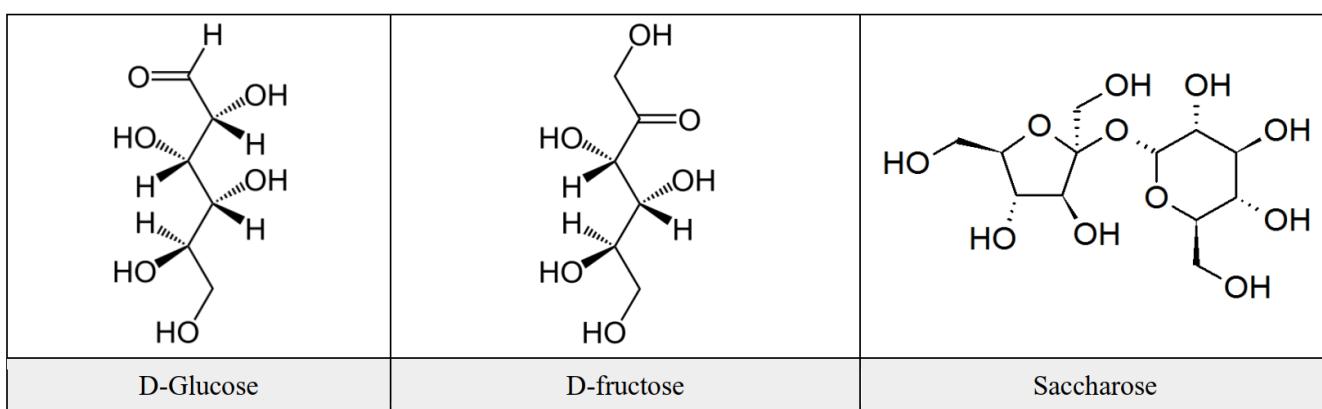
A.5.9. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques suivants, indiquer celui qui est le mieux adapté au titrage précédent. Justifier.

Indicateur coloré	couleur acide	forme	Zone de virage du pH	Couleur forme basique
Rouge de méthyle	rouge		4,2 – 6,3	jaune
Papier de tournesol	rouge		4,5 – 8,3	bleu
Pourpre de bromocrésol	jaune		5,2 – 6,8	violet
Bleu de bromothymol	jaune		6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	jaune		6,6 – 8,0	rouge
Rouge neutre	rouge		6,8 – 8,0	jaune orangé

A.6. De l'éthanol dans l'essence

Les agrocarburants peuvent donc participer à diminuer la pollution des villes. L'un d'entre eux est l'éthanol, de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, que l'on retrouve dans les carburants E85 et E10. Il est obtenu par fermentation de sucres stockés par les végétaux. De nombreuses plantes peuvent contenir du sucre en grande quantité : le palmier à sucre, le palmier dattier, le sorgo ou l'éryngie. La production industrielle se fait à partir de canne à sucre ou de betterave sucrière. La canne à sucre est cultivée dans les zones intertropicales alors que la betterave sucrière est cultivée dans les zones tempérées (Canada, Russie, Europe). Le sucre est stocké dans la racine de la plante au cours de sa première année de développement, juste avant qu'elle l'utilise pour pousser. Il faut donc la récolter à la fin du premier cycle. Ensuite, le sucre blanc est obtenu après plusieurs opérations (récolte, lavage, découpage, diffusion, épuration, évaporation, essorage). Il peut alors être transformé en alcool par fermentation. Il sera isolé par distillation.

Le saccharose est formé à partir du D-glucose et du D-fructose.

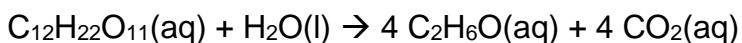


A.6.1. Donner la formule brute du D-glucose et celle du D-fructose. En déduire la relation qui existe entre ces composés.

A.6.2. Entourer les groupes fonctionnels de différentes couleurs et nommer-les sur le D-glucose et le D-fructose. À quelle famille appartient chacune des molécules ?

A.6.3. Écrire les schémas de Lewis de l'éthanol et du dioxyde de carbone.

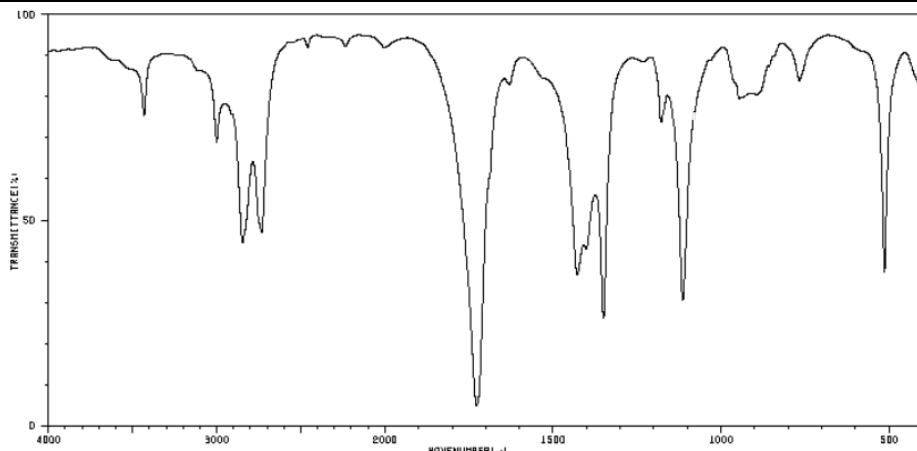
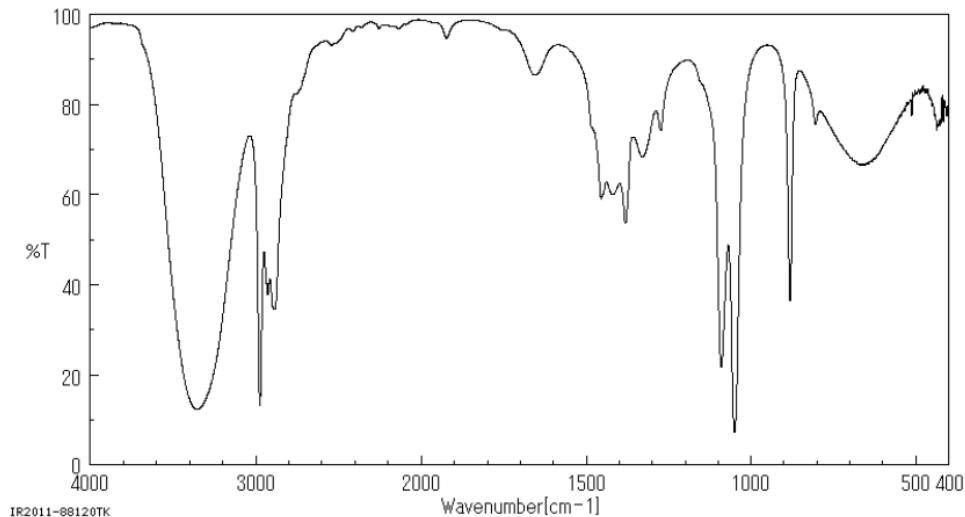
La fermentation alcoolique des jus de fruits ou de plantes sucrées, par microorganismes, conduit à la production d'alcool. La betterave, riche en saccharose, permet cette préparation suivant la réaction supposée totale :



A.6.4. La formule développée de l'éthanol étant :  , repérer le spectre infrarouge correspond en justifiant.

Données : nombre d'onde en spectroscopie infrarouge.

Liaison	O – H libre	O – H lié	N – H	C – H	C = O	C = C
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3600 Bande fine	3200 – 3400 Bande large	3100 – 3500	2700 – 3100	1650 – 1750	1625 – 1685

Spectre 1**Spectre 2**

PARTIE B : Étude d'un biocarburant : le Diester®

Doc 1. Un agrocarburant est un carburant obtenu à partir de ressources issues de l'agriculture, par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. Il vient en complément ou en substitution du combustible fossile. Développé dans les années 80, le Diester® (marque déposée provenant de la contraction de « DIesel » et « esTER ») est le nom donné au premier agrocarburant issu de la transformation des huiles de colza et de tournesol, végétaux cultivés en France.

Doc 2.

Schéma de la chaîne de fabrication d'un carburant à base de Diester®



D'après lesbiocarburants.e-monsite.com

Doc 3.

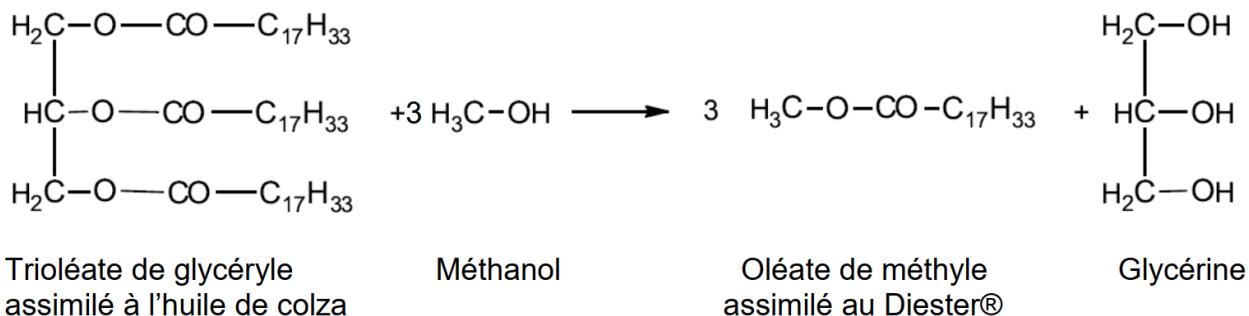
Au-delà de sa teneur quasi nulle en soufre, le Diester® contribue à la lutte contre le réchauffement climatique avec un bilan carbone réputé plus favorable que le gazole fossile. Néanmoins, ces agrocarburants de première génération ont un bilan controversé du fait de l'occupation de terres cultivables et de la remise en cause de leur neutralité environnementale.

Doc 4.

LA TRANSFORMATION DE L'HUILE DE COLZA

L'huile de colza est un mélange d'esters d'acide gras. Dans un souci de simplification, on l'assimilera à son constituant majoritaire, le trioléate de glycéryle.

La modification de cette huile est nécessaire pour le fonctionnement d'un moteur diesel. Elle va donc subir une transformation appelée transestérification en présence d'un excès de méthanol et d'hydroxyde de potassium de formule KOH. On obtient l'oléate de méthyle qui sera assimilé au Diester® ainsi qu'un produit dérivé, la glycérine. L'équation chimique de la réaction modélisant cette transformation est écrite ci-après :



Données

Caractéristiques physico-chimiques	Gazole	Huile de colza	Diester®
Masse volumique (kg/m ³ à 15°C)	820 - 860	920	880
Viscosité à 40°C (en mm/s)	2 - 4,5	30,2	4,5
Indice de cétane	51	35	49 - 51
Teneur en soufre (mg/kg)	350	≈ 0	≈ 0

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100. Il est particulièrement important pour les moteurs diesel dans lesquels le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer.

	Formule brute	Masses molaires (g.mol⁻¹)
Trioléate de glycéryle	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884
Méthanol	CH ₃ OH	32
Glycérine	C ₃ H ₈ O ₃	92
Oléate de méthyle	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296
Hydroxyde de potassium	KOH	56



MÉTHANOL

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables

H331 - Toxique par inhalation

H311 - Toxique par contact cutané

H301 - Toxique en cas d'ingestion

H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes



ÉTHANOL

Danger

■ H225 - Liquide et vapeurs très inflammables

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

Espèce	densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éthanol	Solubilité dans l'eau salée	Solubilité dans l'oléate de méthyle
huile de colza	≈0,920	Non soluble	Soluble	Non soluble	Soluble
glycérol (glycérine)	1,25	Soluble	Soluble	Soluble	Peu soluble
éthanol	0,789	Soluble		Soluble	Peu soluble
oléate de méthyle	0,874	Non soluble	Soluble	Non soluble	
Solution de soude	2,13	Très soluble	Soluble	Très soluble	Soluble
Solution de chlorure de sodium saturée	1,20	Très soluble	Soluble		Non soluble

B.1. Le Diester®, un ester comme carburant

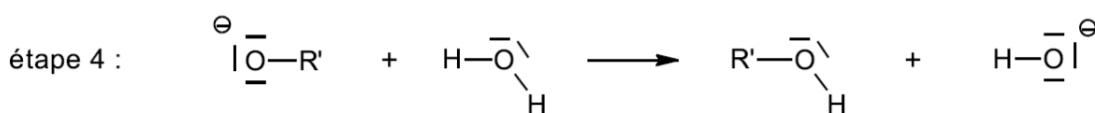
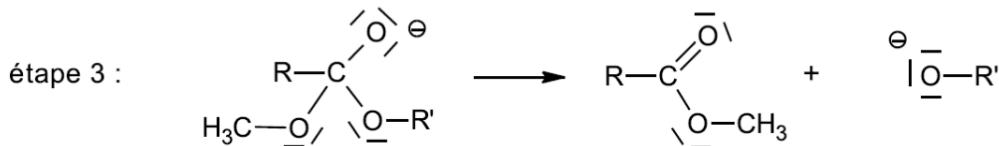
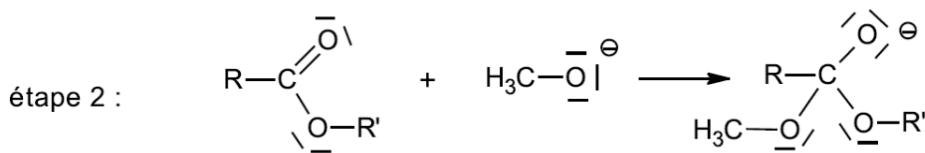
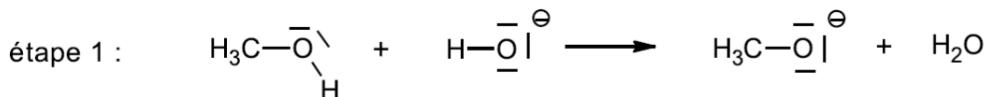
B.1.1. Lors de cette synthèse, on préfère utiliser l'éthanol au méthanol. Pourquoi ?

B.1.2. Entourer et nommer les fonctions caractéristiques de la molécule de trioléate de glycéryle et du méthanol.

B.1.3. Donner le nom en nomenclature systématique de la glycérine.

Pour simplifier l'écriture d'étape du mécanisme réactionnel de cette transestérification d'un triester, on donne le schéma suivant :

Mécanisme réactionnel d'une transestérification en milieu basique



B.1.4. Justifier le terme de catalyse basique associée à la transestérification et préciser l'espèce chimique utilisée.

B.1.5. Justifier le fait que la transestérification de l'huile de colza soit nécessaire avant son incorporation au gazole.

Le schéma du doc 2. suggère que 1150 kg d'huile de colza permettent d'obtenir environ 1200 L de Diester®.

B.1.6. Calculer la quantité de matière en trioléate de glycéryle correspondant.

B.1.7. En déduire la quantité de matière en Diester® formé si tout le trioléate de glycéryle est consommé.

B.1.8. En déduire le volume de Diester®.

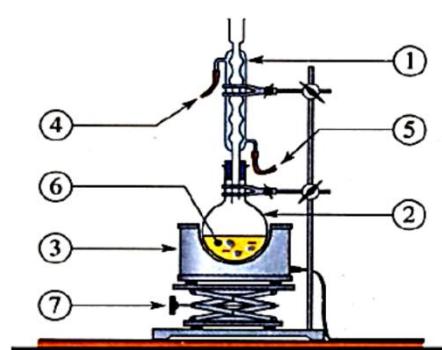
B.1.9. Proposer une explication pour rendre compte d'un éventuel écart entre la valeur du volume calculé et celle du doc 2.

B.1.10. Citer un avantage et un inconvénient à l'ajout d'un agrocarburant comme le Diester® dans le gazole.

B.2. Synthèse du Diester®

Lors de cette synthèse, on suit le protocole suivant :

- verser dans l'élément 2 : de l'huile de colza, de l'éthanol en excès et une solution d'hydroxyde de sodium,
- ajouter de la pierre ponce ou un barreau aimanté,
- adapter l'élément 1,
- chauffer pendant 30 min,
- couper le chauffage, refroidir à l'air.



B.2.1. Légender le schéma du montage sur la feuille réponse.

B.2.2. Nommer ce montage.

B.2.3. Quel est l'intérêt de ce type de montage ?

À la fin de cette synthèse, on récupère un mélange hétérogène de 2 liquides.

B.2.4. Quelle verrerie utilise-t-on pour les séparer ?

B.2.5. Indiquer la position et la composition de chacune des phases en justifiant.

Après avoir récupérer la phase contenant le Diester®, on ajoute une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium.

B.2.6. Comment se nomme cette étape ?

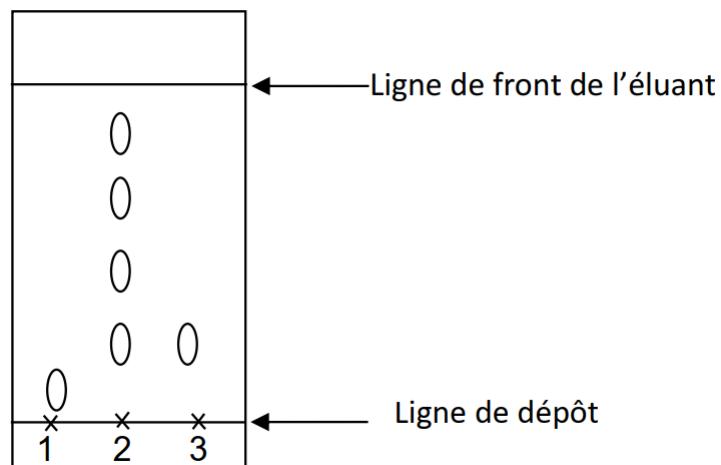
B.2.7. Quel en est son intérêt ?

On veut vérifier la présence du Diester® dans un gazole, pour cela on effectue une chromatographie sur couche mince avec un éluant approprié et après élution et révélation, on obtient le chromatogramme suivant :

1 : dépôt de trioléate de glycéryle

2 : dépôt de gazole

3 : dépôt de Diester®



B.2.8. Quelles conclusions peut-on tirer de ce chromatogramme ?