

Corrigé

Consignes :

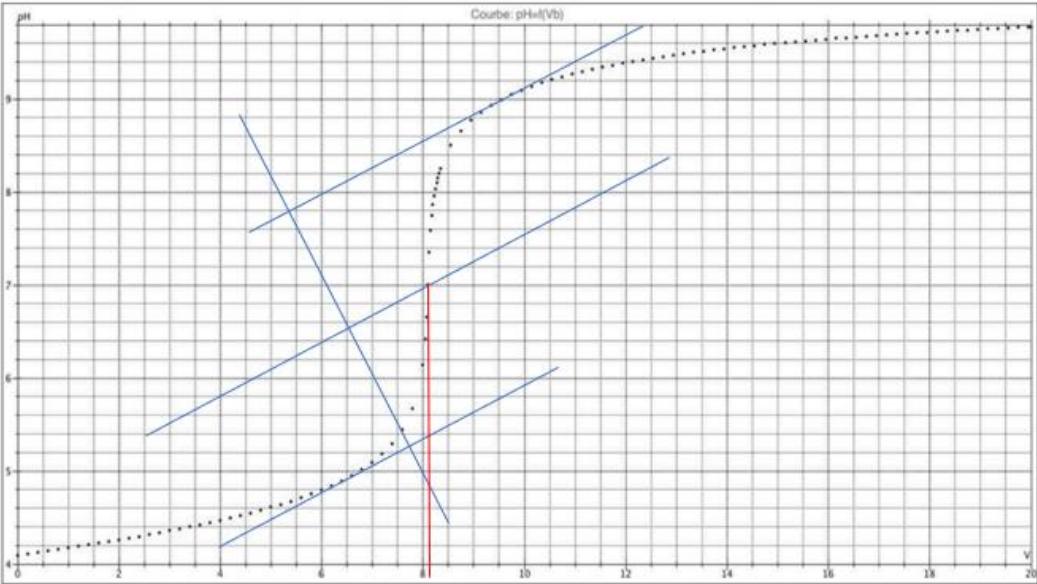
- 0,25 point par oubli ou erreur d'unité : on pénalise à chaque fois.
- 0,25 point par oubli d'état physique : on pénalise une seule fois.
- 0,25 point par erreur de flèche, double-flèche (ou égal) dans les équations : on pénalise une seule fois.

Barème sur 77 points

Question	Réponse	Note	Barème
A.1.	Formation d'oxyde d'azote		
A.1.1	$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO(g)$		1
A.1.2.	$2 NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$		1
A.2.	Formation d'acide nitrique		
A.2.1	$NO_2 + 2 H^+ + 2 e^- = NO + H_2O$ $HNO_3 + H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$ $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$		3
A.2.2.	$4 NO_2(g) + O_2(g) + 2 H_2O(l) \rightarrow ou = 4 HNO_3(aq)$		1
A.3.	Étude de la solution aqueuse d'acide nitrique		
A.3.1.	Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ .		1
A.3.2.	$HNO_3(aq) + H_2O(l) = NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$		1
A.3.3.	<p>Si l'acide nitrique est un acide fort alors la réaction est totale et sa concentration molaire est égale à celle des ions oxoniums :</p> $c = [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-4,5} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ OU $pH = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{C^0} \right) = -\log \left(\frac{3,2 \times 10^{-5}}{1,0} \right) = 4,5.$ On retrouve la valeur du pH : c'est un acide fort.		2

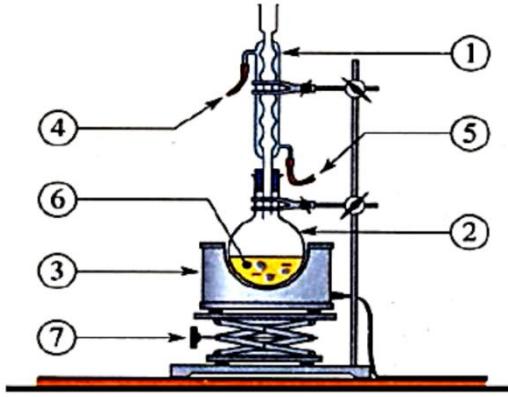
A.4.	Action de l'acide nitrique sur les pierres en calcaire																																								
A.4.1.	On écrit les demi-équations des couples acido-basiques : $(H_3O^+ = H_2O + H^+) \times 2$ $CO_3^{2-} + 2 H^+ = CO_2(g) + H_2O(l)$ $2 H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CO_2(g) + 3 H_2O(l)$					2																																			
A.4.2.	Ce sont des ions spectateurs.					1																																			
A.4.3.	Pour les ions oxoniums : $n_i(H_3O^+) = C_A \cdot V_A = 2,0 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3}$ $= 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Pour les ions carbonates : $n_i(CO_3^{2-}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} =$ $\frac{0,50}{(40,0 + 12,0 + 3 \times 16,0)} = \frac{0,50}{100} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$					2																																			
A.4.4.	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Équation</th> <th>$CO_3^{2-}(aq)$</th> <th>$2 H_3O^+(aq)$</th> <th>\rightarrow</th> <th>$CO_2(g)$</th> <th>$+ 3 H_2O(l)$</th> </tr> <tr> <th colspan="2">Avancement (en mol)</th> <th>$n(CO_3^{2-})$</th> <th>$n(H_3O^+)$</th> <th></th> <th>$n(CO_2)$</th> <th>$n(H_2O)$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Etat initial</td> <td>$x = 0$</td> <td>$5,0 \times 10^{-3}$</td> <td>$4,0 \times 10^{-3}$</td> <td></td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Etat en cours</td> <td>x</td> <td>$5,0 \times 10^{-3} - x$</td> <td>$4,0 \times 10^{-3} - 2x$</td> <td></td> <td>x</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Etat final</td> <td>x_f</td> <td>$5,0 \times 10^{-3} - x_f$</td> <td>$4,0 \times 10^{-3} - 2x_f$</td> <td></td> <td>$x_f$</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Équation		$CO_3^{2-}(aq)$	$2 H_3O^+(aq)$	\rightarrow	$CO_2(g)$	$+ 3 H_2O(l)$	Avancement (en mol)		$n(CO_3^{2-})$	$n(H_3O^+)$		$n(CO_2)$	$n(H_2O)$	Etat initial	$x = 0$	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$		0		Etat en cours	x	$5,0 \times 10^{-3} - x$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x$		x		Etat final	x_f	$5,0 \times 10^{-3} - x_f$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x_f$		x_f		3
Équation		$CO_3^{2-}(aq)$	$2 H_3O^+(aq)$	\rightarrow	$CO_2(g)$	$+ 3 H_2O(l)$																																			
Avancement (en mol)		$n(CO_3^{2-})$	$n(H_3O^+)$		$n(CO_2)$	$n(H_2O)$																																			
Etat initial	$x = 0$	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$		0																																				
Etat en cours	x	$5,0 \times 10^{-3} - x$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x$		x																																				
Etat final	x_f	$5,0 \times 10^{-3} - x_f$	$4,0 \times 10^{-3} - 2x_f$		x_f																																				
A.4.5.	Pour $x = x_{\max}$, on émet 2 hypothèses : <ul style="list-style-type: none"> - si l'ion oxonium est limitant alors $4,0 \times 10^{-3} - 2x_{\max} = 0$ soit $x_{\max} = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$ - si l'ion carbonate est limitant alors $5,0 \times 10^{-3} - x_{\max} = 0$ soit $x_{\max} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$ L'avancement maximal est la plus petite valeur des deux donc $x_{\max} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et l'ion oxonium est le réactif limitant.					3																																			
A.4.6.	D'après le tableau d'avancement $n(CO_2) = x$, on remplace donc $n(CO_2)$ par x dans l'expression $(P - P_i) \times V_{gaz} = n(CO_2(g)) \times R \times T$. et on extrait $x = \frac{(P - P_i) \times V_{gaz}}{R \times T}$					1																																			

A.4.7.	<p>À l'état final, $x = x_f$ et $P = P_f$ donc $x = \frac{(P - P_i) \times V_{\text{gaz}}}{R \times T}$ s'écrit</p> $x_f = \frac{(P_f - P_i) \times V_{\text{gaz}}}{R \times T} = \frac{(1109 \times 10^2 - 1113 \times 10^2) \times 500 \times 10^{-6}}{8,31 \times 298} = 1,94 \times 10^{-3} \text{ mol.}$ <p>On calcule le taux d'avancement : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,94 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} = 0,97$ soit 97%. La réaction est bien totale !</p>	3
A.5.	Dosage de l'acide nitrique dans de l'eau de pluie acidifiée	
A5.1.	<p>Le schéma doit être ressemblant à celui-ci :</p> <p>Burette graduée contenant la solution titrante (hydroxyde de sodium)</p> <p>Support</p> <p>Électrodes du pHmètre</p> <p>Barreau aimanté</p> <p>Bêcher contenant la solution titrée (eau de pluie)</p> <p>Agitateur magnétique</p>	2 (-1 par erreur ou oubli)
A.5.2.	<p>La réaction de support du titrage est :</p> $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1
A.5.3.	<p>La réaction doit être rapide, totale et univoque.</p>	1
A.5.4.	<p>On calcule la constante de d'équilibre :</p> $Q_{r,\text{eq}} = \frac{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{c^0}\right)^2}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{c^0}} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}.$ <p>La réaction est totale.</p>	2

A.5.5.	À l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan de la réaction.	1
A.5.6.	 <p>On utilise la méthode des tangentes et on trouve $V_E = 8,2 \text{ mL}$.</p>	2
A.5.7.	<p>À l'équivalence, on a $n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = n_E(\text{HO}^-)$ donc $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$ et $C_A = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A}$ $C_A = \frac{2,0 \times 10^{-4} \times 8,2}{20,0} = 8,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>On applique la formule $\text{pH} = -\log \left(\frac{C_A}{C^0} \right)$ soit $\text{pH} = -\log \left(\frac{8,2 \times 10^{-5}}{1,0} \right)$ soit un $\text{pH} = 4,1$. Cela est cohérent avec le pH de 4 mesuré avec le papier-pH.</p>	4
A.5.8.	<p>Si $\text{pH} = 6,9$ ou si $\text{pH} = 7,1$ on obtient respectivement pour $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $1,3 \times 10^{-7}$ et $7,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. On calcule l'augmentation de concentration : $1,3 \times 10^{-7} - 7,9 \times 10^{-8} = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Cela représente en pourcentage : $\frac{5,1 \times 10^{-8}}{1,3 \times 10^{-7}} \times 100 = 39\%$.</p> <p>ou</p> <p>20% de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \times 1,10^{-7} = 2,10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>Soit $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right) = -\log \left(\frac{1,10^{-7} + 2,10^{-8}}{1,0} \right) = 6,9$</p> <p>$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right) = -\log \left(\frac{1,10^{-7} - 2,10^{-8}}{1,0} \right) = 7,1$ donc on a bien une erreur de 0,1 unité sur le pH pour une augmentation d'environ 20%</p>	2

A.5.9.	L'indicateur coloré acido-basique le plus adapté est le bleu de bromothymol car sa zone de virage encadre le $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$ au plus près.		1
A.6.	De l'éthanol dans l'essence		
A.6.1.	Le D-glucose et le D-fructose ont pour formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ce sont donc des isomères.		2
A.6.2.	<p>D-glucose</p> <p>Groupe carbonyle</p> <p>D-fructose</p> <p>Groupe hydroxyle</p> <p>Le D-glucose appartient à la famille des aldéhyde.</p>		4
A.6.3.	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\bar{\text{O}}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$		2
A.6.4.	Le spectre de l'éthanol doit présenter une bande OH liée vers 3400 cm^{-1} ce qui est le cas du spectre 2		1
B.1.	Le Diester®, un ester comme carburant		
B.1.1	L'éthanol est moins dangereux que le méthanol.		1

B.1.2.	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array} $ (Red circles highlight the ester groups: O-CO-) and the hydroxyl group: H₃C-OH) (Blue circles highlight the alcohol group: H₃C-OH)		2
B.1.3.	La glycérine est du propan-1,2,3-triol.		1
B.1.4.	L'ion hydroxyde est consommé dans l'étape 1 et régénéré dans l'étape 4. C'est bien donc une catalyse et basique.		2
B.1.5.	La transestérification de l'huile de colza permet d'obtenir du Diester® dont son indice de cétane est bien meilleur.		1
B.1.6.	<p>On calcule que $n(\text{trioélate de glycéryle}) = \frac{m(\text{trioélate de glycéryle})}{M(\text{trioélate de glycéryle})}$</p> <p>donc $n(\text{trioélate de glycéryle}) = \frac{1150 \times 10^3}{884} = 1,30 \times 10^3 \text{ mol.}$</p>		1
B.1.7.	D'après l'équation, si tout le trioléate de glycéryle est consommé alors $n_f(\text{Diester}^\circledR) = 3 \times n(\text{trioélate de glycéryle})$ $n_f(\text{Diester}^\circledR) = 3 \times 1,30 \times 10^3 = 3,9 \times 10^3 \text{ mol.}$		2
B.1.8.	<p>Le volume de Diester® est $V = \frac{m}{\rho}$ avec $m = n_f(\text{diester}^\circledR) \cdot M(\text{diester}^\circledR)$ donc</p> $V = \frac{n_f(\text{diester}^\circledR) \cdot M(\text{diester}^\circledR)}{\rho} = \frac{3,90 \times 10^3 \times 296}{880} = 1,31 \times 10^3 \text{ L soit } 1312 \text{ L}$		2
B.1.9.	On a considéré que l'huile de colza était uniquement constituée de trioléate de glycéryle or ce n'est pas le cas. Cela signifie qu'on n'obtient pas uniquement du Diester®.		1

B.1.10.	Avantage : utilisation du Diester® qui contribue à lutter contre le réchauffement climatique et son bilan carbone plus favorable que celui des carburants fossiles, sa faible teneur en soufre. Inconvénient : utilisation de terres cultivables qui pourraient produire des céréales et nourrir des populations.	2
B.2.	Synthèse du Diester®	
B.2.1.	<p>1- Réfrigérant à boules 2- Ballon à fond rond 3- Chauffe-ballon 4- Sortie de l'eau 5- Entrée de l'eau 6- Mélange réactionnel 7- Support élévateur</p> 	2 <small>(-1 par erreur ou oubli)</small>
B.2.2.	C'est un montage de chauffage à reflux.	1
B.2.3.	Le chauffage permet d'accélérer la transformation chimique et le réfrigérant à boules permet de limiter les pertes en réactifs et en produits par évaporation.	2
B.2.4.	On utilise une ampoule à décanter.	1
B.2.5.	<p>La phase aqueuse de densité égale à 1,0 contenant de l'eau, de l'éthanol et de l'hydroxyde de sodium et une partie du glycérine car ces espèces sont solubles dans l'eau.</p> <p>La phase organique de densité plus faible donc au-dessus contient le diester® et un peu de glycérine et d'éthanol car ces espèces y sont solubles mais peu.</p>	2
B.2.6.	Cette étape se nomme le relargage.	1
B.2.7.	La glycérine et l'éthanol sont solubles dans l'eau salée alors que le Diester® n'y est pas. On peut donc séparer le Diester® de la glycérine et de l'éthanol.	1

B.2.8.	Le trioléate de glycéryle et le Diester® sont purs alors que le gazole est un mélange. Le gazole contient bien du Diester® vu que le gazole possède un constituant dont la tâche est à la même hauteur que celle du Diester®.		2
--------	---	--	---