



Olympiades de la chimie
Académie de Rouen
Concours régional
2007

QUESTIONNAIRE

Le thème de ce questionnaire est :

CHIMIE, TRANSPORT & DEVELOPPEMENT DURABLE

La durée de l'épreuve est de heures

***** **Informations importantes** *****

- ❖ Ce questionnaire est composé d'une succession de lectures, de questions et de petits exercices.

Il est important de traiter le maximum de questions.

Les questions et exercices sont repérés par leur numérotation chiffrées : "N - I. etc. "

- ❖ Seule la liasse de "**feuilles de réponses**" devra être rendue à la fin de l'épreuve.
Vous devez l'utiliser pour y inscrire les réponses aux questions posées.

- ❖ ***Ce questionnaire sera conservé par le candidat.***

Chimie, Transport et développement durable.

Depuis l'origine des temps l'être humain s'est ingénié à transporter sur des distances plus ou moins importantes nombre de choses qui lui étaient indispensables.

D'abord sur son dos ou dans ses bras puis vint le portage sur perche.

Les premières révolutions furent la découverte du levier puis de la roue.

Longtemps les progrès en matière de transports résultèrent d'améliorations relevant de la mécanique jusqu'au jour où poussant sa brouette l'homo pédibus glissa sur ce qui s'avéra beaucoup plus tard être du pétrole.

L'homo pédibus venait d'inventer la lubrification. Certes il s'agit encore de physique, mais la matière utilisée relève de la chimie.

En fait, la chimie n'est intervenue que beaucoup plus tard dans le transport, d'abord timidement par l'intermédiaire de la métallurgie qui permit de développer de nouveaux matériaux plus solides, plus légers, représentant une avancée technologique considérable.

Ce furent l'âge du bronze puis l'âge du fer.

La vraie révolution, polymorphe, intervint au XIX^e siècle, siècle des lumières scientifiques, la physique s'allie alors avec la chimie.

L'homme va élaborer de nouveaux matériaux : plus légers comme l'aluminium, plus résistants comme les alliages, les matières plastiques ; puis il va asservir l'énergie thermique et l'énergie électrique pour mouvoir des objets de plus en plus lourds.

Mais la part de la chimie dans tous ces progrès passés et à venir, où est elle ?

Pour transporter il faut un véhicule : bateau, camion, remorque, avion et pourquoi par fusée.

La chimie va intervenir dans la conception des véhicules.

Ce seront les matériaux qui en composent l'infrastructure, rigides, légers, résistants ; mais aussi les peintures qui protègent, qui facilitent la pénétration dans l'eau, dans l'air.

Et pour mouvoir les engins de transport, il faut de l'énergie.

Là encore la chimie est omniprésente ; que ce soit pour produire de l'énergie mécanique, thermique ou électrique.

Même l'énergie nucléaire dépend de la chimie pour produire et retraiter son combustible.

Aujourd'hui de nouveaux objectifs sont fixés : trouver des carburants et des technologies en adéquation avec le développement durable.

Partie A : Les carburants actuels

Pour mouvoir les moyens de transport il est indispensable de disposer d'une source d'énergie d'usage facile et souple. Les carburants liquides issus du pétrole ont depuis plusieurs décennies rempli cette fonction. Pour les véhicules automobiles, deux principaux types de carburant liquide sont disponibles : l'essence et le gazole.

A - I - L'essence :

Aujourd'hui, on trouve essentiellement deux qualités d'essence, le "sans plomb 95" et le "sans plomb 98".

A - I 1. L'essence plombée contenait une molécule contenant du plomb

- Le diméthylplomb
- Le plomb tétraéthyl
- Le diéthyl plomb
- Le plomb tétraméthyl

A - I 2. Le rôle de cette molécule était :

- De fluidifier l'essence
- D'empêcher l'autoinflammation de l'essence.
- De limiter l'évaporation de l'essence
- De faciliter l'inflammation de l'essence

A - I 3. Cet additif a été interdit :

- Car il était trop onéreux
- Car il polluait l'environnement
- Car il favorisait l'usure des moteurs
- Car il encrassait les carburateurs.

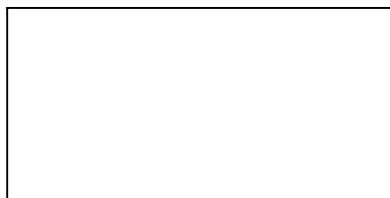
Aujourd'hui, nous roulons avec de l'essence sans plomb ou "SP" que l'on nomme tout au moins en France "SP 98" ou "SP 95"

A - I 4. A quoi correspondent ces chiffres ?

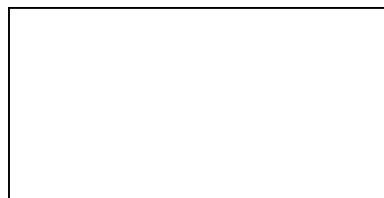
- Indice d'octane recherche
- Indice d'octane moteur
- Masse volumique de l'essence
- Pourcentage d'octane dans le carburant
- Pourcentage de taxes dans le prix du carburant

A partir de 1920, la qualité des essences est caractérisée par son comportement lors de la combustion en référence à deux hydrocarbures purs : le 2,2,4-triméthylpentane (aussi appelé isooctane) très résistant à l'autoinflammation à qui fut attribué l'indice d'octane égal à 100 et l'heptane (aussi appelé n-heptane) peu résistant à l'autoinflammation à qui fut attribué l'indice d'octane 0.

A - I 5. Représenter en formule semi développée les molécules d'heptane et d'isooctane.



heptane



isooctane

La détermination de l'indice d'octane d'un carburant est réalisée en augmentant progressivement le taux de compression du moteur d'essai jusqu'à obtention de cliquetis causés par l'autoinflammation du carburant, on note le taux de compression et il est comparé à celui obtenu avec des mélanges heptane – isooctane de composition connue.

Deux indices sont habituellement déterminés ils sont désignés par les sigles MON (Motor octane number) et RON (Research octane number).

Ces deux indices diffèrent par des conditions expérimentales différentes portant sur la vitesse de rotation du moteur et la température du mélange air-carburant.

L'indice MON est habituellement environ 10 points inférieur à l'indice RON.

Ainsi, une essence dont l'indice d'octane est égal à 95, a lors de l'essai les mêmes caractéristiques qu'un mélange contenant 95% d'isooctane et 5% d'heptane.

Aujourd'hui, l'Eurosuper doit avoir un indice RON minimal de 95 et un indice MON minimal de 85.

La formulation des essences est une science très complexe.

Les hydrocarbures obtenus en raffinerie n'ont bien souvent que des indices médiocres qu'il faut relever en utilisant des additifs parfois produit dans le traitement du pétrole.

On peut préparer des mélanges riches en composés aromatiques dont le RON est ajustable entre 95 et 115.

Ou ajouter des composés oxygénés du type éther-oxyde dont l'indice RON dépasse 110 et qui peuvent être utilisés dans la limite de 15 %. Ce sont le **MTBE** et le **ETBE**, respectivement *2-méthoxy-2-méthylpropane* et *2-éthoxy-2-méthylpropane*.

A - I 6. Un peu de nomenclature.

Les éther-oxydes sont des molécules présentant un ensemble de liaisons "carbone-oxygène-carbone".

A - I 6.a. Représenter la plus petite molécule qualifiée d'éther oxyde.



Pour nommer ces molécules, outre les noms usuels : *diéthyléther*, *méthyltertiobutyléther* (MTBE) ou *éthyltertiobutyléther* (ETBE), il y a la nomenclature systématique.

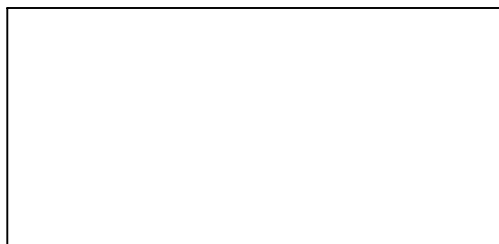
Par exemple, le groupe "**-O-CH₃**" est appelé "*méthoxy*" que l'on peut considérer comme étant la contraction de "méthyl-oxygène".

Ce groupe d'atome est toujours substituant de la chaîne carbonée principale (la plus longue dans les cas qui nous intéressent).

A - I 6.b. Nommer la plus petite molécule d'éther oxyde. (oui, celle que vous avez dessiné ci-dessus).

.....

A - I 6.c. Représenter une molécule d'ETBE .



A - I 7. Synthèse des éthers de tertio-butyle.

Les éthers de tertio-butyle sont actuellement synthétisés par réaction entre un alcool, le méthanol ou l'éthanol et l'isobutène, dont le nom en nomenclature est 2-méthylpropène, en présence d'un catalyseur acide.

A - I 7.a. Représenter une molécule d'isobutène :



A - I 7.b. Ecrire, en utilisant des formules semi développées, l'équation de réaction entre le méthanol et l'isobutène qui conduit à la formation du MTBE

.....

A - I 7.c. S'agit-il d'une réaction

de substitution ?	<input type="checkbox"/>
d'addition ?	<input type="checkbox"/>
d'isomérisation ?	<input type="checkbox"/>
de réduction ?	<input type="checkbox"/>

Aujourd'hui encore, l'isobutène est un produit issu de la pétrochimie. Il est obtenu par traitement de la coupe C₄ provenant du craquage d'hydrocarbures lourds ou naphta.

L'utilisation de l'ETBE et du MTBE comme additif de l'essence reste dépendante de l'industrie de transformation du pétrole.

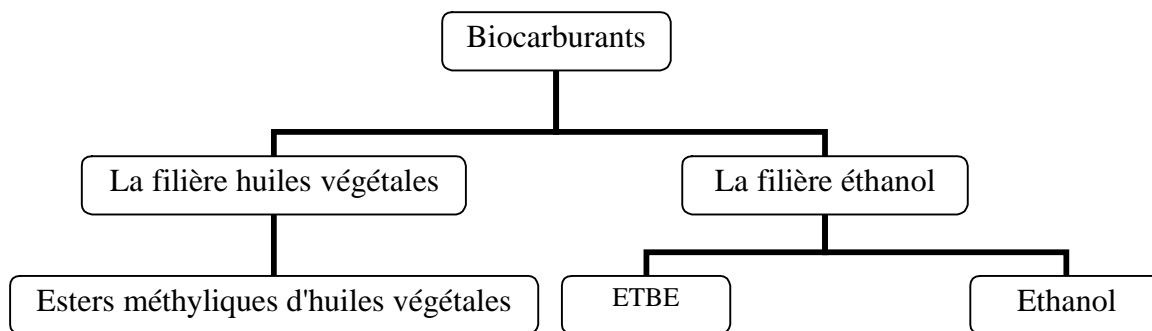
II - Les biocarburants :

A - II 1. Quelle définition faut-il retenir pour ce terme ?

- Carburants provenant de l'agriculture biologique ?
- Carburants obtenus par des procédés biochimiques ?
- Carburants obtenus à partir de matière première végétale ?
- Carburants produits par des organismes vivants ?
- Carburant produit par un biotope ?
- Carburants biodégradables ?

Les filières biocarburants :

Il existe à ce jour deux grandes filières de biocarburants :
La filière éthanol ou plutôt bioéthanol et la filière huiles végétales.



A - II - 1 - Les biocarburants de la filière éthanol.

Les biocarburants de la filière éthanol ont vocation à se substituer à l'essence, lorsque l'on compare les caractéristiques physicochimiques, ceux-ci apparaissent comme de bons substituts.

L'éthanol est obtenu par fermentation de jus sucrés obtenus à partir des matières sucrières (betteraves, sucre de canne) ou après hydrolyse de matières amylacées (céréales) Des projets existent pour produire de l'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique (bois, paille, ..).

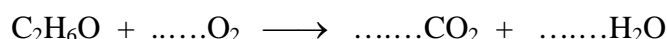
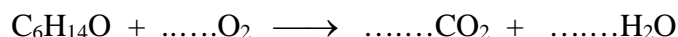
L'utilisation d'un mélange riche en éthanol (85% d'éthanol – essence ; appelé E85) fait déjà l'objet d'expérimentations : à l'échelon national au Brésil et localement en France.

L'incorporation d'éthanol ou d'ETBE à l'essence est actuellement autorisée en France dans la limite de respectivement 5% et 15%.

Dans l'étude qui suit, on compare l'éthanol et l'ETBE à l'Euro-super (SP95) ; pour des raisons de commodité de calcul on assimilera l'Euro-super à de l'octane C_8H_{18}

L'énergie utilisée est de l'énergie thermique provenant de la combustion du mélange hydrocarbure - éthanol, énergie thermique qui est transformée en énergie mécanique par un dispositif conventionnel qu'est le moteur à explosion.

A - II -1 1. Ecrire les équations de combustion pour les composés suivant :
isooctane (C₈H₁₈) ; éthanol (C₂H₆O) ; ETBE (C₆H₁₄O).



Pour évaluer le pouvoir calorifique de ces trois carburants, nous allons faire le bilan des liaisons rompues et créées lors de la combustion d'une molécule de chacun des carburants :

A - II -1 2. Dans le tableau ci-dessous, en vous aidant des équations de réaction de combustion des trois carburants étudiés, faire le bilan des liaisons rompues et formées, mettre dans chaque case le nombre de liaison de chaque type ; calculer la valeur d'énergie dégagée lors de la combustion d'une mole d'éthanol.

Par exemple : pour l'octane il y a 18 liaisons C-H de rompues lors de la combustion, on a donc écrit le nombre 18 dans la case correspondante.

	M g/mol	Liaisons rompues					Liaisons formées		Energie dégagée lors de la combustion kJ par mole
		C-C	C-H	C-O	O-H	O=O	C=O	O-H	
		Energie en kJ par mole de liaison							
Isooctane C ₈ H ₁₈	112	330	410	330	460	490	720	460	3985
ETBE C ₆ H ₁₄ O	102		18						2950
Ethanol C ₂ H ₆ O	46								

A - II -1 3. Pouvoir calorifique des trois carburants :

A - II -1 3.a. Calculer en kJ par kg le pouvoir calorifique des trois carburants.
Entourer la bonne réponse dans le tableau ci-dessous

	Pouvoir calorifique des carburants en kJ par kg					
Isooctane C ₈ H ₁₈	18600	21700	24400	28900	35600	38500
ETBE C ₆ H ₁₄ O	18600	21700	24400	28900	35600	38500
Ethanol C ₂ H ₆ O	18600	21700	24400	28900	35600	38500

On donne les caractéristiques suivantes pour les différents carburants étudiés :

Caractéristiques	Isooctane	ETBE	Ethanol
Masse volumique kg/L	0,70	0,752	0,79
Tension de vapeur bar	0,80	0,54	0,79
Température d'ébullition °C	99	73,1	78,4
Point de fusion °C	- 107	- 94	- 112
Chaleur de vaporisation kJ/kg	290	320	850
Indice d'octane (RON)	100	118	120

A - II -1 3.b. En utilisant les pouvoirs calorifiques en kJ par kg et les données ci-dessus, calculer le volume d'éthanol nécessaire pour fournir la même quantité d'énergie que 1,0 litre d'isooctane.

Volume d'éthanol :

A - II -1 3.c. En utilisant les pouvoirs calorifiques en kJ par kg, calculer le volume d'ETBE nécessaire pour fournir la même quantité d'énergie que 1,0 litre d'isooctane.

Volume d'ETBE :

A - II - 2 - Les biocarburants de la filière huile végétale

Les biocarburants de la filière huile végétale concurrencent les carburants de type gazole.

Les huiles végétales peuvent faire fonctionner les moteurs diesel, du moins ceux dont la constitution rudimentaire le permet.

Les premiers moteurs diesel fonctionnèrent à l'huile végétale.

Toutefois les moteurs modernes ne permettent plus l'utilisation de tels carburants, les huiles végétales doivent être purifiées puis être modifiées par transestérification.

L'huile de colza est aujourd'hui la principale ressource pour les biocarburants de la filière huile végétale.

Que contiennent les huiles végétales ?

Les huiles végétales sont constituées de *triglycérides*.

Que sont les triglycérides ?

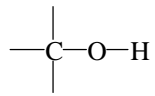
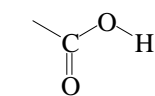
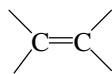
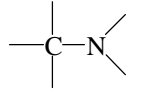
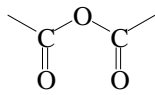
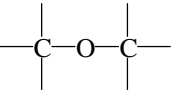
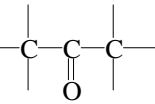
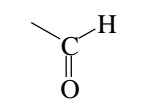
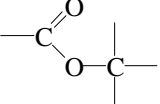
Les triglycérides sont des *triesters du glycérol et d'acides gras*.

A - II - 2 1. Un peu de chimie organique autour de la fonction ester :

Parmi ces groupes caractéristiques, se cache le groupe caractéristique ester, vous devez nommer tous les groupes caractéristiques représentés ci-dessous.

Pour vous aider vous disposez d'une liste de nom de quelques groupes caractéristiques.

Alcane ; Alcène ; Alcyne ; Alcool ; Amine ; Ether oxyde ; Epoxyde ; Aldéhyde ; Cétone ; Acide carboxylique ; Ester ; Anhydride d'acide ; Amide ; Nitrile ; Peroxyde

Structure	Nom	Structure	Nom	Structure	Nom
					
					
					

Le glycérol a pour nom en nomenclature systématique : "*propan-1,2,3-triol*"

A - II - 2 2. Combien d'atomes de carbone forment une molécule de glycérol ?

2 ;

3 ;

4 ;

5 ou

6 ?

A - II -2 3. Quel est le groupe caractéristique porté par le glycérol ?

Il s'agit du groupe caractéristique

A - II -2 4. Représenter ci-dessous, en formule semi-développée, une molécule de glycérol.



Les acides gras :

Les acides gras sont des acides carboxyliques obtenus par hydrolyse des corps gras ou triglycérides.

Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée des acides gras est supérieur à 2.

Le premier terme de la série est donc l'*acide propanoïque*.

A - II -2 5. Représenter en formule semi développée une molécule d'acide propanoïque.

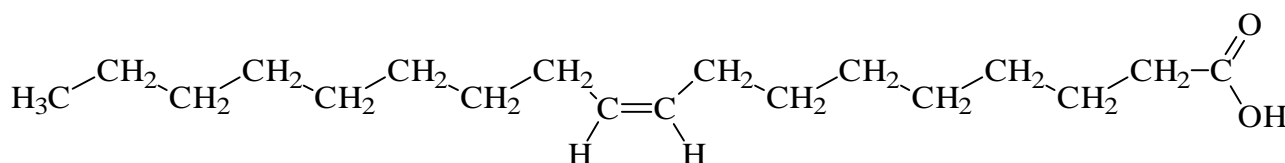


Les acides gras qui forment les triglycérides ont, en général, des chaînes carbonées comportant de 8 à 22 atomes de carbone, la plupart d'entre eux en possèdent 18.

Ces acides gras peuvent être saturés, mono insaturés ou poly insaturés.

Nous avons représenté ci-dessous trois acides gras insaturés dont la chaîne carbonée comporte 18 atomes de carbone.

Chacun d'eux est nommé par son nom usuel, son code et son nom en nomenclature systématique.

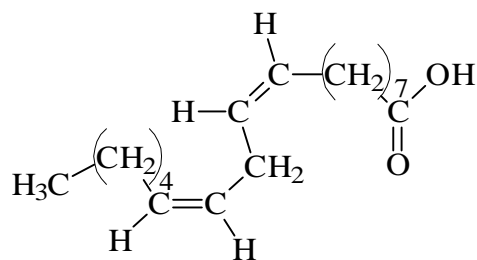


Acide oléique – "18 : 1 ω 9"

[acide (Z)-octadéc-9-énoïque]

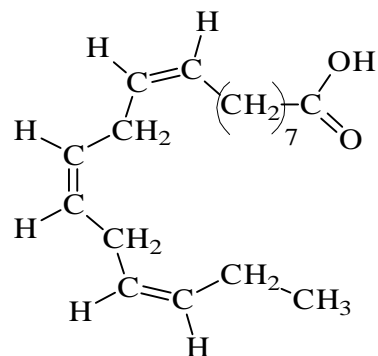
acide linoléique – "18 : 2 ω 6"

[acide (9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïque]



acide linoléique – "18 : 3 ω 3"

[acide (9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque]



A - II -2 6. Le code des acides gras :

Les acides gras comporte trois séries homologues principales :

Les oméga 3 ; les oméga 6 ; les oméga 9.

Leur formule est définie par le code : "**a : b ω x**".

A - II -2 6.a. Que représente la lettre "**a**" du code ?

La lettre "**a**" du code indique

.....

A - II -2 6.b. Que représente la lettre "**b**" du code ?

La lettre "**b**" du code indique

.....

A - II -2 6.c. Que représente la partie "**ω x**" du code ?

La partie "**ω x**" du code indique

.....

.....

L'huile de colza :

L'huile de colza contient 98 % de triglycérides et 2 % de stérols.

Sa composition en acide gras est la suivante :

Acides gras saturés : 7 % en masse dont 6 % d'acide palmitique "**16 : 0**"

Acides gras insaturés : 89 % en masse répartis comme suit :
58 % d'acide oléique
22 % d'acide linoléique
3 % d'acide linoléique.
Et d'autres acides dont l'acide érucique.

L'indice d'iode des corps gras :

Pour déterminer la quantité de doubles liaisons "carbone - carbone" d'un corps gras, on détermine l'indice d'iode de l'huile :

Définition : L'indice d'iode est la masse d'iode exprimée en gramme fixée par un corps gras dans les conditions de l'essai

Principe : On fait réagir une quantité précisément connue d'huile avec un excès de réactif de Wijs. Après complétion de la réaction, on ajoute un excès de solution d'iodure de potassium. L'excès de réactif de Wijs transforme les ions iodure en diiode que l'on dose avec une solution titrée d'ion thiosulfate.

Protocole :

Réaction entre le réactif de Wijs et les doubles liaisons "carbone-carbone" des corps gras.

Dans une première fiole erlenmeyer de 250 mL à col rodé notée A,
peser précisément environ 250 mg d'huile de colza.

Ajouter 15 mL de chloroforme ; introduire 25,0 mL de réactif de Wijs ; boucher, agiter.

Préparation du témoin pour l'étalonnage du réactif de Wijs.

Dans une seconde fiole erlenmeyer de 250 mL à col rodé notée B,

Ajouter 15 mL de chloroforme ; introduire 25,0 mL de réactif de Wijs , boucher, agiter.

Placer les deux fioles erlenmeyer à l'obscurité pendant 1 heure.

Réaction du réactif de Wijs avec les ions iodure en solution.

Ajouter 1 g de KI et 50 mL d'eau dans chacune des fioles erlenmeyer, agiter pendant 5 minutes

Dosage du diiode formé.

Doser le contenu des deux fioles erlenmeyer avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_{\text{thiosulfate}} = 0,20 \text{ mol/L}$.

Résultats de l'expérience : Masse d'huile utilisée : $m_{\text{essai}} = 254 \text{ mg}$

Volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence :

fiole A : $V_{\text{eq.,A}} = 4,7 \text{ mL}$

fiole B : $V_{\text{eq.,B}} = 14,7 \text{ mL}$

Questions concernant le dosage.

A - II -2 7. Que contient le réactif de Wijs ?

- Une solution de I_2 dans l'acide éthanoïque pur
- Une solution de Br_2 dans l'acide éthanoïque pur
- Une solution de ICl dans l'acide éthanoïque pur
- Une solution de $HClO$ dans l'acide éthanoïque pur

A - II -2 8. Pour quelle raison réalise-t-on un dosage sans échantillon d'huile ?

- Pour vérifier le bon déroulement du dosage
- Pour faire des calculs supplémentaires
- Pour connaître avec précision la quantité de réactif utilisé
- Car le solvant utilisé réagit avec le réactif de Wijs

A - II -2 9. De quel type est ce dosage ?

- Il s'agit : d'un dosage par étalonnage
- D'un dosage indirect
- D'un dosage pH-métrique
- D'un dosage direct

Calcul de l'indice d'iode de l'huile de colza.

Réaction entre le réactif de Wijs et les doubles liaisons "carbone-carbone".

Les doubles liaisons "carbone-carbone" présentes sur les molécules de triglycérides, réagissent mole à mole avec le principe actif du réactif de Wijs (qui sera noté X-Y si vous en ignorez la nature).

On notera " $n_{I_2, colza}$ " le nombre de moles de réactif de Wijs ayant réagi avec les doubles liaisons "carbone-carbone" présentes sur les molécules de triglycérides

A - II -2 10. Quel objet va-t-on utiliser pour verser le réactif de Wijs dans les fioles ?

- Une éprouvette graduée
- Un becher gradué
- Une pipette jaugée
- Une fiole jaugée

A - II -2 11. De quel type est la réaction entre la double liaison "carbone-carbone" et le réactif de Wijs ?

Une réaction de substitution

Une réaction d'addition

Une réaction de condensation

Une réaction d'esterification

A - II -2 12. Equation de réaction : écrire l'équation de réaction entre le réactif de Wijs et le propène.

.....

A - II -2 13. Réaction entre le réactif de Wijs et les ions iodure en solution ($I^-_{(aq)}$) :

Le réactif de Wijs oxyde les ions iodure en diiode. Sachant que dans cette réaction l'espèce active du réactif de Wijs peut être assimilée à I^+ , écrire les deux demi équations d'oxydoréduction et en déduire l'équation de réaction.

.....

.....

.....

A - II -2 14. Sous quelle forme se trouve effectivement le diiode en solution aqueuse ?

$I_{2(aq)}$ $I^-_{3(aq)}$

$(I^+_{(aq)}; I^-_{(aq)})$ $I_2, 2H_2O$

A - II -2 15. Dosage du diiode par les ions thiosulfate :

A - II -2 15.a. Rappeler les caractéristiques de cette réaction pour quelle soit utilisable dans un dosage.

Cette réaction est

Les deux couples d'oxydoréduction intervenant dans cette réaction sont :
 $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$.

A - II -2 15.b. Ecrire les deux demi équations d'oxydoréduction.

.....

A - II -2 15.c. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous correspondant à l'état d'équivalence du système et en déduire la relation à l'équivalence pour ce dosage.

Equation de réaction		$\dots I_2(aq) + \dots S_2O_3^{2-}(aq)$
Etat d'avancement	avancement	Quantités de matière en moles
Initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(I_2)$ $n(\text{thio})$
Final	$x = x_{eq.} \text{ mol}$	

Relation à l'équivalence :

A - II -2 16. Calculs.

On appelle " n_B " le nombre de moles de diiode contenus dans la fiole B.

A - II -2 16.a. Exprimer n_B en fonction de $C_{\text{thiosulfate}}$ et de $V_{eq.,B}$.

$n_B =$

On appelle " n_A " le nombre de moles de diiode contenus dans la fiole A.

A - II -2 16.b. Exprimer n_A en fonction de $C_{\text{thiosulfate}}$ et de $V_{eq.,A}$.

$n_A =$

A - II -2 16.c. En déduire le nombre de moles de réactif de Wijs (noté " $n_{I_2, colza}$ ") ayant réagit avec l'échantillon d'huile de colza :

$$n_{I_2, colza} =$$

A - II -2 16.d. En déduire l'indice d'iode (I_{colza}) pour l'huile de colza étudiée :

Etablir l'expression littérale : $I_{colza} = f(M_{(I)}, C_{thiosulfate}, V_{eq.,A}, V_{eq.,B}, m_{essai})$

$$I_{colza} =$$

A - II -2 16.e. Application numérique :

On donne :

Masse d'huile utilisée : $m_{essai} = 254$ mg.

Masse atomique molaire de l'iode : $M_{(I)} = 127$ g/mol.

$C_{thiosulfate} = 0,20$ mol/L

Volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence :

fiole A : $V_{eq.,A} = 4,7$ mL.

fiole B : $V_{eq.,B} = 14,7$ mL.

$$I_{colza} = \dots\dots\dots$$

A - II -2 16.f. En quelle unité s'exprime l'indice d'iode ? Justifier votre réponse.

.....
.....

Partie B : Une solution pour l'avenir le dihydrogène

La combustion du dihydrogène libère une énergie importante, sans polluer, car il se forme de l'eau. Cette combustion peut être brutale dans un moteur thermique ou contrôlée dans une pile à combustible.

La principale source de dihydrogène est l'eau, l'hydrogène s'y trouve sous forme oxydée. La réduction de l'eau peut s'opérer par voie chimique ou par voie électrochimique. Ensuite, le dihydrogène peut être stocké et utilisé selon les besoins mais pas vraiment comme n'importe quel autre carburant.

Comment obtenir de l'électricité à moindre coût pour produire du dihydrogène par électrolyse de l'eau ?

La terre reçoit en provenance du soleil une énergie voisine de $1,6 \times 10^{21}$ Wh par an. Environ 45% de cette énergie atteint le sol. 1 m² de panneau solaire reçoit, dans les conditions optimales d'ensoleillement, une énergie équivalente à 1000 W. Aujourd'hui, les panneaux solaires ont un rendement proche de 15 %.
Cette énergie électrique peut être convertie en dihydrogène par électrolyse de l'eau.

Toutefois, les problèmes posés par l'obtention, le stockage, le transport et l'utilisation du dihydrogène sont loin d'être résolus.

B – 0 Préambule

Un carburant propre : le dihydrogène.

B - 0 1. Pour quelle raison dit-on que la combustion du dihydrogène ne pollue pas ?

.....

B - 0 2. Sous quel état de la matière trouve-t-on le dihydrogène à l'état naturel ?

à l'état solide

à l'état liquide

à l'état gaz

Une énergie propre : l'électricité solaire

B - 0 3. Quel est le matériau le plus utilisé pour fabriquer les panneaux solaires ?

Le platine

Le sodium

Le silicium

L'argent

B - 0 4. Comment se nomme le phénomène physique par lequel les rayons solaires créent l'électricité dans les panneaux solaires ?

L'effet photonique

Une insolation

L'effet photoélectrique

Une photolyse

B - 0 5. Quelle particule émise par le soleil est responsable de la création d'électricité lors de son interaction avec le panneau solaire ?

Le phonon

L'électron

Le photon

Le neutrino

B - I - L'hydrogène.

Le numéro atomique (Z) de l'hydrogène est 1.

B - I 1. L'atome d'hydrogène est constitué de :

Un proton

Un proton et un électron

Un neutron

Un proton, un neutron et un électron

A l'état naturel, l'élément hydrogène existe sous la forme de molécules de dihydrogène.

B - I 2. La molécule de dihydrogène est formée par :

Mise en commun des deux électrons

Attraction entre le noyau d'un atome et l'électron de l'autre atome

Mise en commun des deux noyaux

Formation de liaison hydrogène

B - I 3. L'élément hydrogène est le plus simple des éléments, il existe toutefois sous forme de plusieurs types de noyaux que l'on nomme :

Isomères

Isotopes

Isomorphes

Nucléides

Les trois types de noyaux qui constituent l'élément hydrogène :

B - I 4. Compléter le tableau ci-dessous :

Nombre de proton(s)	1		
Nombre de neutron(s)	0		
Nom usuel	hydrogène		
Symbole du noyau	${}^1_1\text{H}$		

B - I 5. Le nombre de masse A représente :

- Le nombre d'électrons
- Le nombre de neutrons
- Le nombre de protons
- Le nombre de nucléons

B – II - Réaction entre le dihydrogène et le dioxygène :

Lorsque l'on étudie la réaction du dihydrogène avec le dioxygène, on est souvent étonné par les conditions de réaction !

Réalisons un mélange stœchiométrique de dioxygène et de dihydrogène, on est surpris par la stabilité de ce mélange, il ne se passe rien tant que l'on ne déclenche pas la réaction avec une allumette, un arc électrique, un rayon de soleil ou un peu de platine.

B - II 1. Comment qualifier le phénomène observé dans le texte ci-dessus ?

- s'agit-il : d'une transformation spontanée ?
- d'une transformation forcée ?
- d'un empêchement cinétique ?
- d'une catalyse ?

B - II 2. Ecrire l'équation de la réaction intervenant entre le dioxygène et le dihydrogène :

.....

L'énergie produite par cette réaction est de 237 kJ par mole de dihydrogène.

B - II 3. Dans cette réaction, quel est l'atome qui est oxydé ?

L'atome de

Justifier votre réponse :

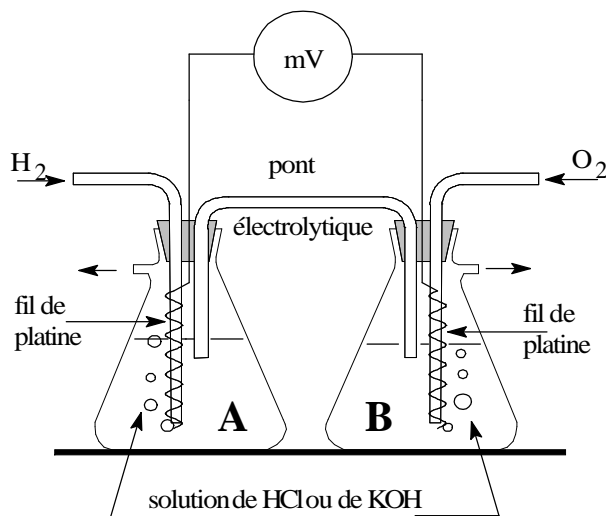
B - II 4. Dans cette réaction, quel est l'atome qui est réduit ?

L'atome de

Justifier votre réponse :

B - II 5. Ecrire les deux demi équations de réaction d'oxydoréduction associées à cette transformation, en déduire l'équation de réaction

.....
.....
.....



Construisons un dispositif dans lequel le dihydrogène et le dioxygène sont séparés physiquement par une solution ionique.

Le pont électrolytique contient une solution saturée de KCl dans un gel d'agar-agar.

Lorsque l'on fait circuler du dihydrogène et du dioxygène dans ce dispositif, il est possible de mesurer une tension à ses bornes.

B - II 6. Quel nom donne-t-on à ce dispositif ?

.....

B - II 7. Chacune des fioles à vide constitue une

- Electrode
- Demi pile
- Cathode
- Anode

- B - II 8.** Quel nom donne t on aux fils de platine ?
- | | |
|------------|--------------------------|
| Electrodes | <input type="checkbox"/> |
| Sondes | <input type="checkbox"/> |
| Cathodes | <input type="checkbox"/> |
| Anodes | <input type="checkbox"/> |

B - II 9. Ecrire la demi équation d'oxydoréduction intervenant dans la partie A du dispositif ci-dessus

.....

B - II 10. Ecrire la demi équation d'oxydoréduction intervenant dans la partie B du dispositif ci-dessus

.....

B - II 11. Ecrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique intervenant dans le dispositif ci-dessus.

.....

- B - II 12.** Quel est la polarité du fil de platine de la partie A du dispositif ci-dessus ?
- Positive
- Négative

Justifier votre réponse :

.....

B - II 13. Quel rôle joue le pont électrolytique ?

- Il assure le passage des électrons entre la partie A et la partie B du dispositif
- Il permet de compenser les différences de niveau de liquide dans le dispositif
- Il assure le passage de l'électricité entre la partie A et la partie B du dispositif
- Il permet à chacune des parties du dispositif d'assurer son électroneutralité

B – III - Préparations du dihydrogène.

Industriellement on procède à la réduction de l'eau
 soit par voie chimique en utilisant le gaz naturel ou le carbone (charbon)
 soit par voie électrochimique (électrolyse).

Le dihydrogène est aussi coproduit dans d'autres synthèses :

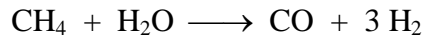
Par exemple :

Par voie chimique : déshydrogénation de l'éthanol en éthanal

Par voie électrochimique : production du dichlore.

La principale source de dihydrogène est actuellement le reformage au gaz naturel.

Le gaz naturel est amené à réagir avec de l'eau à température élevée (~ 900°C) sous pression élevée (~ 10 Bar ou 3 MPa) en présence d'un catalyseur à base de nickel selon la réaction :



Le mélange monoxyde de carbone – dihydrogène est appelé "*gaz de synthèse*".

Cette réaction nécessite un apport constant d'énergie.

B - III 1. Une telle réaction nécessitant un apport d'énergie est qualifiée de :

Athermique

Exothermique

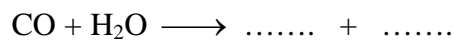
Hypothermique

Endothermique

Hyperthermique

Lorsque l'objectif consiste à produire du dihydrogène, il est possible, sous certaines conditions expérimentales, de faire réagir le monoxyde de carbone obtenu avec de l'eau pour obtenir du dihydrogène.

B - III 2. Compléter l'équation de réaction ci-dessous.



B - III 3. Dans cette réaction, quel est l'atome qui est oxydé ?

L'atome de

Justifier votre réponse :

B - III 4. Dans cette réaction, quel est l'atome qui est réduit ?

L'atome de

Justifier votre réponse :

La production actuelle de dihydrogène est utilisée principalement pour la synthèse de l'ammoniac (NH_3), de l'urée ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$) et comme agent de réduction dans l'industrie chimique y compris le raffinage du pétrole mais aussi pour la production de méthanol à partir du gaz de synthèse.

Le gaz de synthèse permet la synthèse de nombreuses molécules organiques oxygénées ainsi que des intermédiaires de synthèse tel que le phosgène (COCl_2).

Mais demain ! Le dihydrogène sera sans doute le carburant de référence.

B – IV - Production de dihydrogène par électrolyse :

L'une des énergies les plus difficile à stocker est sans aucun doute l'énergie électrique, les surplus de production doivent impérativement être utilisés.

Lorsque l'on a des surplus d'électricité, il est toujours possible de transporter de l'eau depuis les plaines jusqu'aux barrages d'altitude, de charger des accumulateurs, de fabriquer des objets et bien d'autres choses.

Mais ces solutions ont leurs limites !

Et si les surplus d'électricité servaient à produire de l'hydrogène ?

Fort des enseignements recueillis lors des expériences précédentes, il apparaît évident que lorsque l'on fournit une quantité suffisante d'énergie électrique à l'eau, il devient alors possible de transformer l'eau en ses éléments pris dans les conditions physiques de la réaction.

Il reste cependant à régler quelques petits problèmes inhérents à la nature de l'eau.

B - IV 1. La transformation de l'eau en dihydrogène et en dioxygène est-elle une :

une transformation spontanée ?

une transformation forcée ?

un phénomène cinétique ?

une transformation catalysée ?

B - IV 2. Quel nom donne-t-on à ce type de réaction faisant intervenir l'énergie électrique ?

Il s'agit d'une

Expérience préliminaire :

Un générateur électrique de tension continue réglable de 0,0 à 30,0 volt est relié à deux larges plaques de matériau conducteur (graphite ou fer) plongées dans un récipient contenant de l'eau distillée.

B - IV 3. Quel nom donne t on à ces plaques que l'on plonge dans l'eau distillée ?

- Des sondes
- Des cathodes
- Des électrodes
- Des anodes
- Une cellule

Lors de la mise sous tension, on n'observe pas ou peu de circulation de courant quelque soit la tension du générateur.

B - IV 4. Comment interpréter cette observation ?

- Le générateur électrique n'est pas assez puissant.
- L'eau distillée est un mauvais conducteur.
- La tension délivrée par le générateur est insuffisante.
- La surface des plaques conductrices est trop faible.

Pour pallier à ce problème, on remplace l'eau distillée par une solution de NaCl à 2 mol/L.

Pour des valeurs de tension inférieures à 1,5 volt, on observe une intensité de courant significative qui croit proportionnellement à la tension imposée mais on n'observe aucune activité particulière au niveau des plaques conductrices.

B - IV 5. Quelle grandeur physicochimique est alors mise en évidence ?

- La loi d'ohm
- La conductivité de la solution
- La surtension aux électrodes
- La capacitance de la cellule

Pour des valeurs de tension supérieures à 1,5 volt, l'intensité du courant croit beaucoup plus rapidement avec la tension imposée et on observe des dégagements gazeux sur les deux plaques conductrices.

Nature des transformations chimiques observées :

La solution de départ ne contient que de l'eau (H₂O), des ions Na⁺_(aq) et des ions Cl⁻_(aq).

B - IV 6. Parmi les espèces chimiques présentes dans la solution quelles sont celles qui sont susceptibles d'être oxydées en phase aqueuse et de former un gaz ?

.....

Ecrire les demi équations d'oxydoréduction

.....

.....

B - IV 7. Parmi les espèces chimiques présentes dans la solution quelles sont celles qui sont susceptibles d'être réduites en phase aqueuse et de former un gaz ?

.....

Ecrire les demi équations d'oxydoréduction

.....

.....

B - IV 8. A quelle borne du générateur est reliée la plaque sur laquelle se produit une oxydation ?

A la borne

Justifier votre réponse :

Quel nom donne-t-on à cette plaque ?

Cette plaque est appelée

B - IV 9. A quelle borne du générateur est reliée la plaque sur laquelle se produit une réduction ?

A la borne

Justifier votre réponse :

Quel nom donne-t-on à cette plaque ?

Cette plaque est appelée

Lors de la réaction quelques gouttes de solution de phénolphtaléine versée au voisinage de la plaque sur laquelle se produit la réaction de réduction teintent la solution en rose.

B - IV 10. Quelle est la nature de la phénolphtaléine ?

La phénolphtaléine est

B - IV 11. Quelle caractéristique de la solution est mise en évidence par l'apparition de la teinte rose ?

La solution est

B - IV 12. Electrolyse de l'eau :

L'électrolyse est réalisée en utilisant une solution concentrée de KOH dans de l'eau très pure.

B - II - 12.a. Quel rôle joue le KOH lors de l'électrolyse ?

.....

B - II - 12.b. Ecrire les demi équations d'oxydoréduction intervenant aux électrodes.

.....

.....

B - II - 12.c. En déduire l'équation de réaction globale

.....

Partie C Le développement durable passe-t-il par la chimie verte ?

"Green Chemistry attitude" ou chimie verte.

Le concept de chimie verte est intimement lié au développement durable, mais qu'en est-il réellement ?

Au début des années 70, une "prise de conscience" des pouvoirs politiques dans les pays développés se traduit par un certain nombre d'actions pour protéger l'environnement et même si les résultats observés à ce jour sont loin d'être satisfaisants, on peut essayer de s'imaginer ce qu'aurait pu devenir la planète en l'absence de toute réglementation.

En 1990, la publication du "Pollution Prevention Act" par l'administration Clinton aux Etats-Unis fut le déclencheur d'une réflexion dont l'aboutissement est le concept de "Green Chemistry".

Paul Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes qui furent édités en 1998 dans leur livre "Green Chemistry Theory and Practice"

L'objectif de ces 12 principes est de limiter les déchets lors des fabrications et de rechercher l'usage de procédés moins polluants.

Les 12 principes de la chimie verte :

1. Prévention
2. Economie d'atomes
3. Synthèses chimiques moins nocives
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires
5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires
6. Amélioration du rendement énergétique
7. Utilisation de matières premières renouvelables
8. Réduction de la quantité de produits dérivés
9. Catalyse
10. Conception de substances non-persistantes
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents

L'un des principes, l'économie d'atomes, incite les industriels à rechercher des procédés dans lesquels tous les composés intervenant dans la synthèse (réactifs) soient contenus dans le produit final

Le deuxième principe introduit la notion d'économie d'atomes; les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés (réactifs) au cours du procédé dans le produit final (produit désiré).

De nouveaux indicateurs de l'efficacité des procédés ont été introduits :

- l'utilisation atomique ou économie d'atomes
- le facteur "E".

C – I L'économie d'atomes ou utilisation atomique.

Barry TROST a publié en 1991 le concept d'économie d'atomes.

L'économie d'atomes ou utilisation atomique (UA) peut être définie comme étant le rapport de la masse de produit obtenu par la masse de tous les réactifs utilisés.

On définit le pourcentage d'utilisation atomique (%U.A.) par :

$$\%U.A. = \frac{\text{masse de produit désiré}}{\text{masse totale de tous les réactifs utilisés}} \times 100$$

Par analogie, on peut aussi écrire :

$$\%U.A. = \frac{\text{masse de produit désiré}}{\text{masse totale de tous les produits obtenus}} \times 100$$

Masse de produit désiré : masse molaire du produit recherché (en g.mol^{-1}) \times le nombre de mole à produire

Le pourcentage d'utilisation atomique complète l'évaluation de l'efficacité d'une réaction, il complète d'autres informations que sont le rendement de la réaction et le pourcentage de sélectivité si nécessaire.

C - I 1. A votre avis, un procédé sera d'autant plus efficace que :

%UA est proche de 100%

%UA est proche de 50%

%UA est proche de 0%

%UA n'influe pas sur l'efficacité

C – II Le facteur "E" comme "Effluent" ou "Déchet".

Ce facteur peut être défini comme étant le rapport de la masse de tous les déchets et sous produits par la masse de produit désiré.

C - II 1. Montrer que la relation liant le pourcentage d'utilisation atomique (%U.A.) au facteur "E" est donné par : $\%U.A. = \frac{1}{1 + E} \times 100$.

C - II 2. A votre avis, un procédé sera d'autant plus efficace que:

E est supérieur à 1

E est égal à 1

E est inférieur à 1

E est proche de 0

Justifiez votre réponse.

.....

C – III Etude d'une réaction :

On propose de mettre en application le concept de l'utilisation atomique à l'étude des réactions chimiques suivantes:

- action du dichromate de sodium sur l'éthanol en milieu acide (réaction 1)
- action du dioxygène sur l'éthanol en présence de levures (réaction 2).

Pour chacune des réactions, on supposera que la transformation envisagée est totale.

C - III 1. Le bioéthanol, biocarburant peut être obtenu à partir de la biomasse.

C - III 1.a. Qu'est-ce que la biomasse?

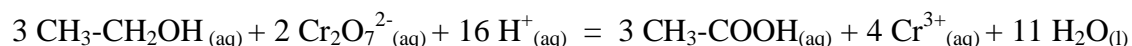
.....

C - III 1.b. Citer deux exemples de biomasse permettant d'obtenir de l'éthanol.

.....

C - III 2. Etude de la réaction entre le dichromate de potassium et l'éthanol. (Réaction 1)

L'équation de réaction est :



C - III 2.a. Donner les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans cette réaction.

Couple oxydant :

Couple réducteur :

C - III 2.b. Quelle est la nature du produit désiré ?

Le produit désiré est un

Donner son nom en nomenclature systématique.

Il s'agit de

Calculer sa masse molaire :

Masses atomiques molaires : $M_C = 12 \text{ g/mol.}$; $M_H = 1 \text{ g/mol.}$; $M_O = 16 \text{ g/mol}$

C - III 2.c. A l'aide de l'équation de réaction, identifier le ou les produits désirés lors de cette oxydation, ainsi que les réactifs et les déchets.

Produit(s) désiré(s)	
Déchets	
Réactifs	

C - III 2.d. Calculer la valeur du pourcentage d'utilisation atomique % UA_1

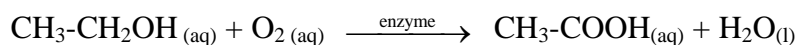
Données :

Espèces chimiques	CH_3-CH_2OH	$K_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	CH_3-COOH	$KCr(SO_4)_2$	H_2O
Masses molaires en $g. mol^{-1}$	46	294	98		283	18

C - III 2.e. En déduire le facteur E_1 .

C - III 3. Etude de la réaction entre le dioxygène et l'éthanol en présence de levures.(Réaction 2)

L'équation de réaction est :



C - III 3.a. Sous quel nom est communément connu le produit de la réaction 2 ?

.....

C - III 3.b. Donner les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans cette réaction.

Couple oxydant :

Couple réducteur :

C - III 3.c. Quel rôle joue l'enzyme ?

.....

C - III 3.d. Quel nom donne t on à ce phénomène

.....

C - III 3.e. A l'aide de l'équation de réaction, identifier le ou les produits désirés lors de cette oxydation, ainsi que les réactifs et les déchets.

Produit(s) désiré(s)	
Déchets	
Réactifs	

C - III 3.f. Calculer la valeur du pourcentage d'utilisation atomique % UA₂

Données

Espèces chimiques	CH ₃ - CH ₂ OH	O ₂	CH ₃ -COOH	H ₂ O	enzyme
Masses molaires en g. mol ⁻¹	46	32	60	18	Plusieurs milliers

C - III 3.g. En déduire le facteur E_2 .

C - III 4. Comparaison des pourcentages d'utilisation atomiques :

C - III 4.a. Comparer UA_1 et UA_2 .

.....

C - III 4.b. Quel est le procédé pour lequel le pourcentage en masse d'incorporation des réactifs dans le produit souhaité est le plus grand ?

.....

C - III 5. Comparaison des facteurs "E" :

C - III 5.a. Comparer E_1 et E_2 .

.....

C - III 5.b. Quel est le procédé d'obtention d'acide éthanoïque qui présente le moins de déchets ?

.....

C - III 6. Citer deux autres principes de la chimie verte qui sont respectés par la réaction 2 et non par la réaction 1. Justifier votre réponse.

.....

.....

Partie D Le dioxyde de carbone

Les carburants conventionnels produisent tous du CO_2 lors de leur combustion, or le CO_2 est responsable, en partie, de l'effet de serre qui conduit au réchauffement de la planète.

Les carburants fossiles contribuent à l'augmentation de la quantité de CO_2 atmosphérique alors que les carburants issus de la biomasse minimisent cette augmentation dans la mesure où pour renouveler la matière végétale, plus de CO_2 qu'il n'en est produit est consommé par la végétation.

En attendant de disposer de moyens de propulsion consommant du dihydrogène, il faut éliminer le plus possible de CO_2 produit lors de la combustion des carburants et des combustibles à base de carbone et d'hydrocarbure.

De nombreuses solutions sont envisagées :

Le stockage dans d'anciennes mines ou dans des gisements de gaz ou de pétrole épuisés est envisagé, la dissolution dans l'eau de mer représente une solution mais pour combien de temps ?

Mais avant de d'enfouir le CO_2 , il faut le capter.

D – I Comportement de CO_2 (g) avec l'eau de chaux

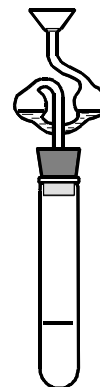
D - I-1 Pour commencer un petit compte rendu d'expérience :

Dans un tube à essai, on place un petit morceau de craie ou de marbre. On ajoute ensuite un volume raisonnable d'acide chlorhydrique à 2 moles par litre.

Immédiatement on observe une effervescence signe d'un dégagement gazeux important.

Notre premier soucis est de placer un bouchon muni d'un tube de garde contenant une solution d'eau de chaux. (voir le schéma ci-contre).

Dans le tube de garde on observe d'abord un précipité blanchâtre puis après quelques instants le précipité se dissout et la solution redevient limpide.



Fin du compte rendu.

D - I-1.a Quel est le constituant principal de la craie ou du marbre ?

Na_2HPO_4

CaCO_3

MgSO_4

Al_2O_3

D - I-1.b Quel gaz se dégage lorsque l'on verse la solution de HCl sur le marbre ?

.....

Ecrire l'équation de réaction associée à cette transformation.

..... \longrightarrow

D - I-1.c Comment prépare-t-on de l'eau de chaux ?

En solubilisant du carbonate de calcium

En acidifiant une solution de chlorure de calcium

En solubilisant de l'oxyde de calcium

En mélangeant une solution de soude et une solution de CaCl_2

D - I-1.d Quelle est la composition du précipité observé ?

.....

Ecrire l'équation de réaction de précipitation.

..... \longrightarrow

D - I-1.e Lors de la réaction de précipitation, la solution d'eau de chaux devient-elle :

Plus acide ?

Plus basique ?

Reste neutre ?

Je ne sais pas

D - I-1.f Comment justifiez-vous votre réponse ?

.....

D - I-1.g Pour quelle raison observe t'on la dissolution du précipité ?

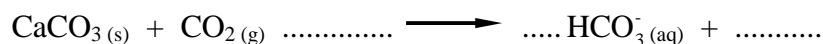
Il fond .

Il réagit avec le CO_2 (g).

Il s'oxyde au contact de l'air.

Il est réduit par l'eau.

D - I-1.h Compléter l'équation bilan de la réaction de dissolution du précipité formé dans la phase initiale ?



D - I-1.i Nommer l'espèce carbonée soluble formée lors de cette réaction.

.....

D - I- 2 Un peu de calcul :

On donne l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité :

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]}$$

Que l'on veut l'exprimer en fonction des K_A de "l'acide carbonique"

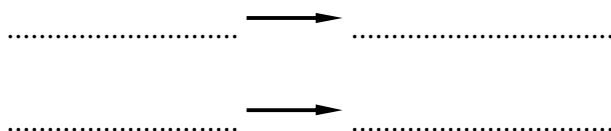
D - I-2.a Quelle formule peut-on retenir pour l'acide carbonique ?

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| HCO_2 | <input type="checkbox"/> |
| HCO_3^- | <input type="checkbox"/> |
| $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ | <input type="checkbox"/> |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | <input type="checkbox"/> |

D - I-2.b Sachant que l'acide carbonique est un diacide, donner les deux couples acide - base de l'acide carbonique.

.....

D - I-2.c Ecrire les équations de réaction des formes acides de l'acide carbonique avec l'eau.



D - I-2.d En déduire l'expression des deux K_A de l'acide carbonique.

$$K_A \text{} = \text{_____}$$

$$K_A \text{} = \text{_____}$$

D - I-2.e Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité en fonction des K_A des deux acidités de l'acide carbonique.

$$K_{\text{eq.}} = \text{_____} = \text{_____}$$

D - I-2.f Calculer la valeur de cette constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité.

Les K_a de l'acide carbonique valent : $K_{A \text{ CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 4.10^{-7}$; $K_{A \text{ HCO}_3} = 5.10^{-11}$;

$K_{\text{eq.}} = \text{.....}$

D - I-2.g L'espèce chimique HCO_3^- (aq) possède une particularité, laquelle ?

- | | | |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| HCO_3^- (aq) est : | un ion amphotère | <input type="checkbox"/> |
| | un ion euphorique | <input type="checkbox"/> |
| | une euphorbe | <input type="checkbox"/> |
| | un ion amphiphile | <input type="checkbox"/> |

D - I-2.h En quoi consiste cette particularité ?

.....

D - II. Quelle quantité de CO_2 (g) peut-on dissoudre dans un litre d'eau de mer ?

Il est aussi possible de dissoudre le CO_2 (g) dans l'eau de mer, mais quelles quantités de CO_2 (g) l'eau de mer peut-elle solubiliser ? C'est ce que nous allons essayer de calculer.

Pour information, le pH de l'eau de mer est très voisin de 7,5.

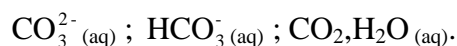
D - II- 1 Quelle est la concentration en ion H_3O^+ dans l'eau de mer ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] =$$

D - II- 2 Quelle(s) espèce(s) carbonée est (sont) prédominante(s) dans l'eau de mer ?

Pour connaître la réponse, il faut compléter le diagramme de prédominance des espèces carbonées en solution.

D - II-2.a Sur le diagramme ci-dessous, indiquer de façon claire et précise les domaines de prédominance des espèces chimiques suivantes :



D - II-2.b Nommer la ou les espèces chimiques carbonée prédominante(s) dans l'eau de mer.

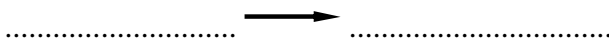
.....

D - II- 3 Equilibre "liquide – gaz", la loi de Henry.

Le dioxyde de carbone atmosphérique ($\text{CO}_2(\text{g})$) est en équilibre avec le dioxyde de carbone dissous dans l'eau de mer.

Cet équilibre obéit à une loi découverte par William Henry en 1803 : "La solubilité d'un gaz dans l'eau à une température donnée est proportionnelle à la pression de ce gaz au dessus du liquide ; le coefficient de proportionnalité, connu sous le nom de "Constante de Henry", est la constante d'équilibre de la réaction de solubilité du gaz dans le liquide.

D - II-3.a Ecrire l'équation de réaction de solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau.



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par :

$$H_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{P_{\text{CO}_2}}$$

ou P_{CO_2} est la pression en CO_2 au dessus de l'eau.

L'espèce chimique en solution " $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ ", réagit avec l'eau pour donner l'ion $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ qui à son tour va réagir avec l'eau pour donner l'ion $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

D - II-3.b Donner en fonction des concentrations molaires de ces trois espèces chimiques l'expression de la solubilité de CO_2 dans l'eau en mole par litre notée : C_{CO_2} .

$$C_{\text{CO}_2} =$$

D - II-3.c Exprimer $[\text{HCO}_3^-]$ en fonction de $K_{\text{A CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{HCO}_3^-] =$$

D - II-3.d Exprimer $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de $K_{\text{A HCO}_3^-}$, $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{CO}_3^{2-}] =$$

Puis exprimer $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de $K_{\text{A HCO}_3^-}$, $K_{\text{A CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{CO}_3^{2-}] =$$

D - II-3.e Donner l'expression de C_{CO_2} en fonction de

$K_{\text{A HCO}_3^-}$, $K_{\text{A CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$
penser à mettre en facteur $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$.

$$C_{\text{CO}_2} =$$

D - II-3.f Exprimer $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ en fonction de la loi de Henry.

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] =$$

D - II-3.g Donner l'expression de C_{CO_2} en fonction de

$K_{\text{A HCO}_3^-}$, $K_{\text{A CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, H_{CO_2} , P_{CO_2} et $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$C_{\text{CO}_2} =$$

D - II-3.h Calculer le coefficient de proportionnalité H'_{CO_2} liant C_{CO_2} et P_{CO_2} , sachant que H_{CO_2} est égal à $3,4 \times 10^{-2}$ lorsque les pressions sont exprimées en atmosphère et les concentrations en mol/L. (1 atm. = 101300 Pa)

$$H'_{\text{CO}_2} =$$