

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Cette épreuve porte sur un thème commun : la chimie verte. Elle est constituée de deux parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, de nombreuses questions sont elles-mêmes indépendantes. Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

S U J E T

LA CHIMIE VERTE

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement définit la « chimie verte » comme ayant pour but de « concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Cette « chimie verte » repose sur 12 principes fondateurs parmi lesquels on trouve la prévention de la pollution, l'économie d'atomes, la limitation des dépenses énergétiques, l'utilisation de ressources renouvelables, l'utilisation de procédés catalytiques, ... Ce sujet propose d'étudier dans une première partie quelques aspects liés aux problèmes de la pollution atmosphérique et à l'effet de serre puis, dans une seconde partie, de découvrir quelques solutions proposées par la chimie verte pour pallier à ces problèmes.

Toutes les données nécessaires à la résolution de ce sujet figurent en fin d'énoncé.

PARTIE A – POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE ET EFFET DE SERRE

1 Étude d'un polluant atmosphérique (1,5 points)

Le dioxyde de soufre, autrefois appelé anhydride sulfureux, est un gaz incolore, dense et toxique dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère par les éruptions volcaniques mais aussi par l'activité humaine : procédés industriels, combustion de matières fossiles, ...

- 1.1 Donner la structure électronique des atomes d'oxygène et de soufre dans leur état fondamental. En déduire le point commun de ces deux atomes quant à leur place dans la classification périodique.
- 1.2 Le dioxyde de soufre a pour formule brute SO_2 .
 - 1.2.1 Représenter le schéma de Lewis de cette molécule.
 - 1.2.2 Les deux liaisons entre atomes d'oxygène et de soufre font entre elles un angle $\alpha = 119^\circ$. Justifier brièvement et qualitativement la valeur de cet angle.

- 1.2.3 Le moment dipolaire μ_T de la molécule de dioxyde de soufre a pour valeur 1,63 D.
- 1.2.3.1 Calculer le moment dipolaire μ_{OS} d'une liaison entre atome d'oxygène et de soufre dans la molécule de SO_2 .
- 1.2.3.2 Déterminer le taux de caractère ionique de cette liaison.

2 Étude de l'acidité de l'eau de pluie (3 points)

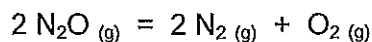
L'eau de pluie est naturellement acide.

- 2.1 Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau et donne lieu à des équilibres acidobasiques dans lesquels interviennent l'acide carbonique CO_2, H_2O (qui peut aussi être écrit H_2CO_3), l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} .
- 2.1.1 L'ion hydrogénocarbonate est capable de gagner ou de perdre un proton H^+ . En déduire les deux couples acide/base auxquels appartiennent l'acide carbonique, l'ion hydrogénocarbonate et l'ion carbonate. Qualifier le comportement de l'ion hydrogénocarbonate.
- 2.1.2 Représenter sur un axe orienté, les domaines de prédominance de ces trois espèces chimiques CO_2, H_2O , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH. On notera pK_{a1} et pK_{a2} , les pK_a des deux couples acide/base étudiés.
- 2.1.3 Le diagramme de distribution des espèces étudiées est présenté en **annexe 1**. Ce diagramme représente les pourcentages des différentes espèces présentes en fonction du pH. Attribuer les trois courbes notées 1, 2 et 3 du diagramme aux différentes espèces carbonées en solution. Justifier en vous aidant du diagramme de prédominance établi à la question précédente.
- 2.1.4 À l'aide du diagramme de distribution fourni en **annexe 1** retrouver la valeur des deux pK_a des deux couples acide/base étudiés. Justifier.
- 2.2 Les pluies qui s'écoulent des toits sont recueillies par une gouttière en zinc. On considère que l'eau de pluie a un pH de 5,6. La concentration en CO_2 dissous est de :
- $$[CO_2, H_2O]_{\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$
- 2.2.1 Écrire les équations des deux réactions de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau.
- 2.2.2 En déduire les expressions des constantes d'acidité des couples acidobasiques évoqués en 2.2.1.
- 2.2.3 L'acidité de l'eau provoque la transformation du zinc en ion zinc Zn^{2+} . On considère que la concentration en ions zinc est de $[Zn^{2+}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Ces derniers sont susceptibles, en présence d'ions carbonate, de donner un précipité de carbonate de zinc.
- 2.2.3.1 Écrire la réaction de dissolution du carbonate de zinc.
- 2.2.3.2 Donner l'expression du produit de solubilité du carbonate de zinc.
- 2.2.3.3 Calculer la concentration en ions carbonate de cette eau.
- 2.2.3.4 Le carbonate de zinc précipite-t-il ? Justifier.
- 2.2.3.5 On suppose que la concentration en ions zinc reste constante. Le pH de l'eau a maintenant une valeur de 4,5. Préciser dans quel sens se déplace l'équilibre de dissolution du carbonate de zinc en justifiant par un calcul.

3 Décomposition d'un gaz à effet de serre (4 points)

Le monoxyde de diazote N_2O (auss appelé protoxyde de diazote) est un des nombreux gaz produits par la combustion de matières organiques et fossiles. Il est également produit au niveau des sols suite à une fertilisation azotée trop importante (épandage excessif d'engrais, de fumier, de lisier, ...). Ce gaz est désigné comme « polluant », en raison de son rôle joué dans l'effet de serre, par le protocole de Kyoto.

Le monoxyde de diazote est un gaz peu réactif à température ambiante. Cependant, à haute température, il se décompose en diazote et en dioxygène selon l'équation de réaction :



On étudie la cinétique de décomposition du monoxyde de diazote en introduisant dans un récipient de volume constant, préalablement vidé, une certaine quantité de ce gaz. Les pressions totales sont alors mesurées en fonction du temps aux températures $T_1 = 793 \text{ K}$ et $T_2 = 873 \text{ K}$.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Temps (min)	0	12	25	45	90	300	540	900
Pression (bar) à $T_1 = 793 \text{ K}$	1,000	-	1,006	-	1,023	1,070	1,120	1,182
Pression (bar) à $T_2 = 873 \text{ K}$	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314	-	-	-

- 3.1 Montrer que la réaction est du premier ordre par rapport au monoxyde de diazote à l'aide des données relatives à $T_2 = 873 \text{ K}$.
- 3.2 Calculer la constante de vitesse k_2 de la réaction à la température $T_2 = 873 \text{ K}$.
- 3.3 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le calculer pour $T_2 = 873 \text{ K}$.
- 3.4 Déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction.

PARTIE B – QUELQUES SOLUTIONS PROPOSÉES PAR LA CHIMIE VERTE

4 Étude d'une pile à combustible (1 point)

Par comparaison aux piles salines et alcalines, les piles à combustible de type hydrogène-oxygène, présentent deux avantages : faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluantes car la réaction qui se produit libère de l'eau.

Le principe de fonctionnement est simple : la cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (par exemple l'acide phosphorique H_3PO_4). Du platine est inséré dans les deux électrodes poreuses. La pile est alimentée en dihydrogène et en dioxygène de façon continue. Le schéma de la pile à combustible étudiée est placé en **annexe 2**.

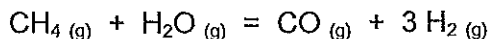
Le fonctionnement de la pile repose sur une réaction d'oxydoréduction au niveau des électrodes.

- 4.1 Sachant que la pile fonctionne grâce à l'apport de dihydrogène d'un côté et de dioxygène de l'autre, écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu quand la pile débite.
- 4.2 En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu.
- 4.3 Indiquer, sur l'**annexe 2** (à rendre avec la copie) :
 - la position de l'anode et de la cathode ;
 - la nature des porteurs de charge à l'extérieur de la pile ;
 - le sens de circulation des porteurs de charge à l'extérieur de la pile.
- 4.4 Le platine inséré dans les deux électrodes poreuses joue le rôle de catalyseur. Préciser de quel type de catalyse il s'agit.

5 Production de dihydrogène (5 points)

Afin d'alimenter par exemple des piles à combustibles, la production de dihydrogène s'avère donc d'une grande importance. Le reformage du méthane à la vapeur d'eau (ou vaporeformage) sur catalyseur au nickel est un procédé très utilisé pour la production de dihydrogène.

À l'entrée de l'unité de traitement, le mélange gazeux renferme un mélange équimolaire de vapeur d'eau et de méthane. Ce mélange est porté à 1273 K sous pression constante puis injecté au niveau du catalyseur. Il se produit alors la réaction de vaporeformage du méthane :



5.1 On se place à la température de $T_1 = 298 \text{ K}$.

5.1.1 Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{298}$.

5.1.2 La valeur de l'entropie standard de réaction est $\Delta_r S^\circ_{298} = 216 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Commenter le signe des deux grandeurs $\Delta_r H^\circ_{298}$ et $\Delta_r S^\circ_{298}$.

5.1.3 Préciser, en justifiant votre réponse, le rôle d'une élévation de la température sur l'évolution de l'équilibre étudié.

5.1.4 Indiquer, en justifiant, l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre.

5.2 On se place maintenant à la température industrielle $T_2 = 1273 \text{ K}$.

5.2.1 Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{1273}$.

5.2.2 Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_{1273}$.

5.2.3 Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_{1273}$.

5.2.4 Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 1273 K est $K = 3,3 \times 10^4$. On prendra cette valeur dans la suite de cette étude.

5.3 Le mélange initial est équimolaire. Le vaporeformage s'effectue à une température de 1273 K sous une pression totale P constante égale à 5,00 bars.

On note τ le taux de conversion de CH_4 . On rappelle que le taux de conversion du méthane est le rapport de la quantité de méthane dissociée sur la quantité de méthane introduite.

5.3.1 Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits ainsi que de la pression standard P° .

5.3.2 Donner l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de la pression totale P , de la pression standard P° et du taux de conversion τ .

5.3.3 Déterminer le taux de conversion τ du méthane à cette température.

5.3.4 Dans l'industrie, le mélange initial est en fait enrichi en eau (environ 75 % de vapeur d'eau et 25 % de méthane). Indiquer la raison de cet apport d'eau.

6 Réduction de l'émission de CO_2 – Économie d'atomes (5,5 points)

L'utilisation des carburants à base d'éthanol permet la diminution de l'émission de dioxyde de carbone. On peut citer deux voies d'obtention de l'éthanol, l'une par fermentation des glucides, l'autre par synthèse à partir d'éthylène.

6.1 Sous l'action de microorganismes, le glucose subit une fermentation alcoolique qui conduit à la production d'éthanol. On s'intéresse à la molécule de glucose.

La forme linéaire du D-(+)-glucose s'écrit (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal en nomenclature systématique.

6.1.1 Expliciter les symboles (+), D, R et S.

6.1.2 Donner la formule du D-glucose en représentation de Fischer.

6.1.3 Indiquer le nombre de diastéréoisomères du D-glucose.

- 6.1.4 Donner le mécanisme de la réaction de formation d'un hémiacétal à partir d'un aldéhyde noté $R_1\text{-CHO}$ et d'un alcool noté $R_2\text{-OH}$ en catalyse acide.
 - 6.1.5 Repérer sur la représentation de Fischer, les fonctions mises en jeu dans la cyclisation du glucose.
 - 6.1.6 Écrire la représentation d'une des formes du D-glucopyrannose.
- 6.2 Étude de la synthèse d'alcools à partir d'alcènes et de vapeur d'eau en présence d'acide sulfurique.
- 6.2.1 On s'intéresse à la réaction d'hydratation de l'éthylène de formule C_2H_4 .
 - 6.2.1.1 Donner l'équation de cette réaction.
 - 6.2.1.2 Décrire les différentes étapes du mécanisme réactionnel de l'hydratation de l'éthylène.
 - 6.2.1.3 Préciser le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.
 - 6.2.2 En remplaçant dans la réaction précédente l'éthylène par le propène, on constate la formation de deux produits A et B, A étant largement majoritaire.
 - 6.2.2.1 Donner les formules semi-développées des deux produits de la réaction.
 - 6.2.2.2 Identifier et nommer A et B. Justifier.
 - 6.2.3 La réaction d'hydratation d'un alcène peut être qualifiée d'addition électrophile.
 - 6.2.3.1 Justifier cette appellation « addition électrophile ». Donner la nature de l'électrophile qui intervient ici.
 - 6.2.3.2 Parmi les 12 principes fondateurs de la « chimie verte » figure l'économie d'atomes. Il s'agit de maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produits au cours d'une synthèse et ainsi de réduire, voire de supprimer, les résidus de réaction. On considère d'une part une réaction d'addition et d'autre part une réaction de substitution. Préciser laquelle de ces réactions respecte le plus cette économie d'atomes. Expliquer.

DONNÉES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Élément	H	N	O	S
Z	1	7	8	16
M (g.mol ⁻¹)	1,0	14,0	16,0	-
Électronégativité*	-	-	3,44	2,58

(* : échelle de Pauling)

Longueur de la liaison oxygène – soufre dans SO₂ : $d_{OS} = 143 \text{ pm}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Debye : $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Couples oxydant/réducteur	H ⁺ / H ₂	O ₂ / H ₂ O
E° (V) à pH = 0	0,0	1,23

Données thermodynamiques à 298 K :

	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)	H ₂ O (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 110	0	- 74,0	- 242
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,0	29,0	35,0	34,0

Produit de solubilité du carbonate de zinc à 25°C : $K_s = 10^{-10,8}$

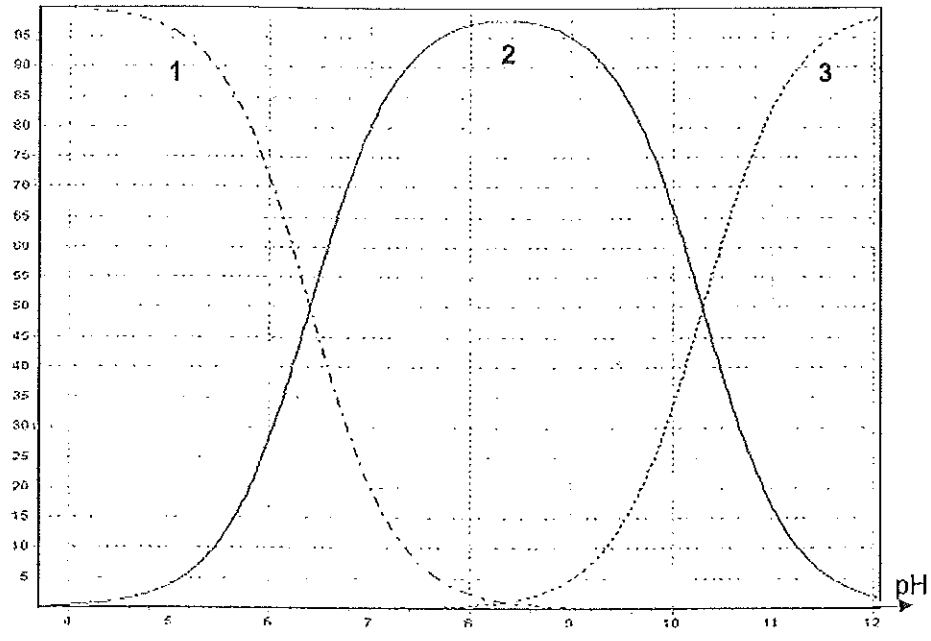
NOM	SIGNATURE	Ne rien inscrire dans ce cadre
Prénoms		
N° d'INSCRIPTION :		
Centre de Epreuve de :		

(FEUILLET À RENDRE AVEC LA COPIE)

Feuille n° /

ANNEXE 1

Diagramme de distribution des espèces carbonées ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, HCO_3^- et CO_3^{2-})



ANNEXE 2 :
Pile à combustible

