

**EAI PHC 2**

**SESSION 2021**

---

**AGREGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE**

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT  
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

A

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386

## CO<sub>2</sub>, déchet ou ressource ?

Le dioxyde de carbone est un des produits ultimes de la combustion des substances carbonées. L'utilisation massive des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) depuis le début de la révolution industrielle a conduit à une augmentation significative de sa concentration atmosphérique. Ce gaz est considéré comme responsable d'un accroissement de l'effet de serre au niveau terrestre, susceptible d'entraîner un réchauffement climatique global (Rapport GIEC 2018). Dans ce contexte, les gouvernements signataires de la Conférence de Paris de 2015 sur les changements climatiques se sont engagés :

- à accroître leurs efforts afin de limiter l'utilisation de combustibles fossiles ;
- à développer des sources d'énergies dites alternatives ;
- à mettre en place des solutions pour la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub> ;
- à développer des technologies pour utiliser le CO<sub>2</sub> comme une ressource de matière carbonée.

En particulier, la sensibilisation des jeunes générations à ces questions par l'éducation est une nécessité urgente qui a conduit à la création de l'Office pour l'Éducation au Climat (Office for Climate Education, OCE).

Ce sujet aborde certains aspects pour lesquels la chimie a un rôle important à jouer dans le développement de solutions scientifiques et technologiques liées à ces problématiques.

Le sujet est composé de trois parties indépendantes. Les questions de nature pédagogique sont identifiées par le symbole (QP). Elles représentent environ vingt pourcents du total des points attribués. L'**annexe A1** contient un ensemble de données numériques utiles pour l'ensemble du sujet.

### Plan du sujet :

#### A - Autour de la molécule CO<sub>2</sub>

- 1) Quelques propriétés de la molécule
- 2) Spectroscopie Infra-Rouge
- 3) Étude cinétique suivie par spectroscopie Infra-Rouge

#### B - Le CO<sub>2</sub> en solution aqueuse

- 1) Dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau – Aspects thermodynamiques
- 2) Dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau – Aspects cinétiques
- 3) Dosage du CO<sub>2</sub> dissous dans les analyses du secteur agroalimentaire

#### C - Le dioxyde de carbone et ses différents états

- 1) Le CO<sub>2</sub> à l'état solide
- 2) Production de la caféine
- 3) Dioxyde de carbone et métallurgie

### ANNEXES :

- Annexe A1 - Données numériques relatives à l'ensemble du sujet
- Annexe A2 - Données spectroscopiques Infra-Rouge (IR) en phase gaz
- Annexe A3 - Indicateurs colorés acido-basiques usuels
- Annexe A4 - Méthode titrimétrique de dosage du dioxyde de carbone dans un vin mousseux
- Annexe A5 - Diagramme de phase du dioxyde de carbone
- Annexe A6 - Schéma simplifié de synthèse de la caféine à partir de l'uracile

Annexe B1 - Extrait du programme de physique-chimie du cycle 4 : « Décrire et expliquer des transformations chimiques » du thème « Organisation et transformation de la matière »

Annexe B2 - Extrait du programme de physique-chimie de la classe de seconde générale et technologique

Annexe B3 - Extrait d'une évaluation formative dans le cadre de la spécialité physique-chimie de la classe de terminale générale

Annexe B4 - Schéma du dispositif expérimental de détermination de la température de solidification de l'eau pure

Annexe B5 - Extrait du programme de l'enseignement de spécialité physique-chimie de la classe de première de la voie générale

Annexe B6 - Programme informatique écrit en langage Python

Annexe C1 - À RENDRE AVEC LA COPIE : Production d'un élève relative à l'évaluation formative de l'annexe B3 dans le cadre de la spécialité physique-chimie de la classe de terminale générale

## A - Autour de la molécule CO<sub>2</sub>

### 1) Quelques propriétés de la molécule

**Q1.** Donner les configurations électroniques des atomes H ( $Z = 1$ ), C ( $Z = 6$ ) et O ( $Z = 8$ ). Préciser ce que représente le paramètre  $Z$ .

**Q2.** Énoncer en quelques lignes les règles utilisées pour établir ces configurations électroniques. Donner le numéro atomique de l'élément situé quatre lignes sous le carbone dans la classification périodique des éléments chimiques.

On souhaite utiliser la représentation de Lewis pour décrire les molécules.

**Q3.** Donner la représentation de Lewis des molécules H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CO. Expliquer pourquoi la molécule CO<sub>2</sub> est linéaire.

**QP4.** Lors d'une séance, un enseignant aborde, avec ses élèves de classe de seconde générale et technologique, la partie intitulée « Molécules » du thème du programme « Vers des entités plus stables chimiquement ». Il envisage une activité d'une heure à mener par groupes de quatre à cinq élèves.

- À partir des **annexes B1 et B2**, identifier et préciser les connaissances construites par les élèves pendant le cycle 4 et la classe de seconde et nécessaires pour aborder la séance.
- Proposer une problématique scientifique de l'activité sur laquelle faire travailler les élèves.
- Présenter, sous forme d'une trace écrite de fin d'activité, les éléments de cours que les élèves doivent retenir à l'issue de cette séance.
- Citer un modèle plus élaboré de la liaison chimique abordé dans l'enseignement post-baccalauréat.

Dans le monoxyde de carbone, la longueur de la liaison CO est 112,8 pm. De plus, la molécule CO présente un moment dipolaire électrique de valeur  $\mu = 0,110$  D.

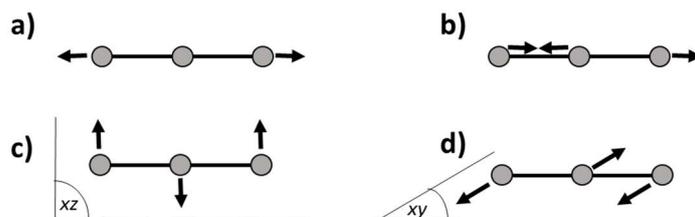
**Q5.** Une formule mésomère dominante de la molécule CO peut s'écrire  $\ominus \text{C} \equiv \text{O}^{\oplus}$

En déduire l'orientation du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  dans la molécule et déterminer le pourcentage ionique de la liaison CO. Quelle grandeur physique macroscopique du CO sous forme gazeuse est liée à l'existence d'un moment dipolaire électrique moléculaire ?

### 2) Spectroscopie Infra-Rouge

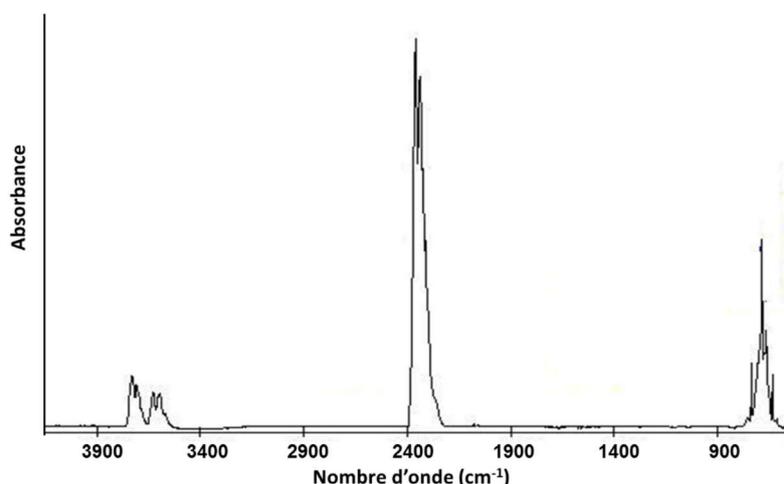
La spectroscopie Infra-Rouge (IR) permet d'analyser les modes de vibration des molécules. Elle est très utilisée en chimie pour identifier les composés présents, seuls ou dans les mélanges complexes. Un mode de vibration est actif en IR s'il entraîne une variation du moment dipolaire électrique de la molécule. L'**annexe A2** indique les données spectroscopiques en phase gaz de quelques molécules ou groupements chimiques.

**Q6.** Que vaut le moment dipolaire électrique de la molécule CO<sub>2</sub> ? Les modes normaux de vibration de la molécule CO<sub>2</sub> sont représentés ci-dessous (Figure 1). Expliquer pourquoi il y en a quatre et préciser ceux qui sont actifs en IR.



**Figure 1 :** Représentation schématique des modes normaux de vibration de la molécule CO<sub>2</sub>. Les modes de déformation c) et d) sont dans des plans perpendiculaires.

Le spectre d'absorption IR de  $\text{CO}_2$  à l'état gazeux est donné ci-dessous (Figure 2). Il présente deux pics principaux à  $2349 \text{ cm}^{-1}$  et  $667 \text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux modes d'élongation et de déformation de la molécule.

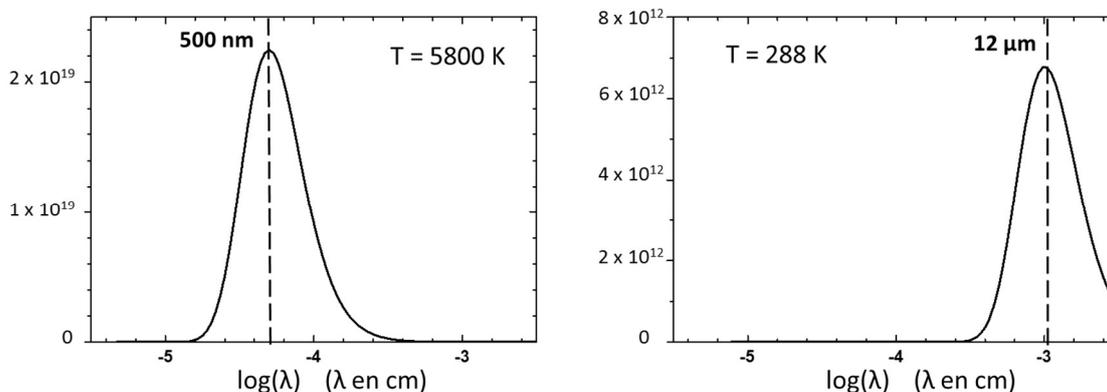


**Figure 2 : Spectre IR du  $\text{CO}_2$  à l'état gazeux.**

**Q7.** Préciser ce que représente la grandeur portée en abscisse. Déterminer la longueur d'onde des rayonnements absorbés par les modes d'élongation et de déformation de la molécule  $\text{CO}_2$ . Quel est le mode le plus énergétique ? Commenter.

**Q8.** À partir du spectre IR d'un échantillon gazeux, peut-on déterminer la concentration du  $\text{CO}_2$  présent ? Si oui, quelle serait la loi à utiliser et quels sont les paramètres à connaître pour faire cette détermination ?

Les spectres de rayonnement du corps noir à deux températures sont donnés en figure 3. À  $5800 \text{ K}$ , température de surface du Soleil, on observe un maximum d'émission autour de  $500 \text{ nm}$ . À  $288 \text{ K}$ , température moyenne de surface de la Terre, le maximum d'émission est autour de  $12 \mu\text{m}$ .



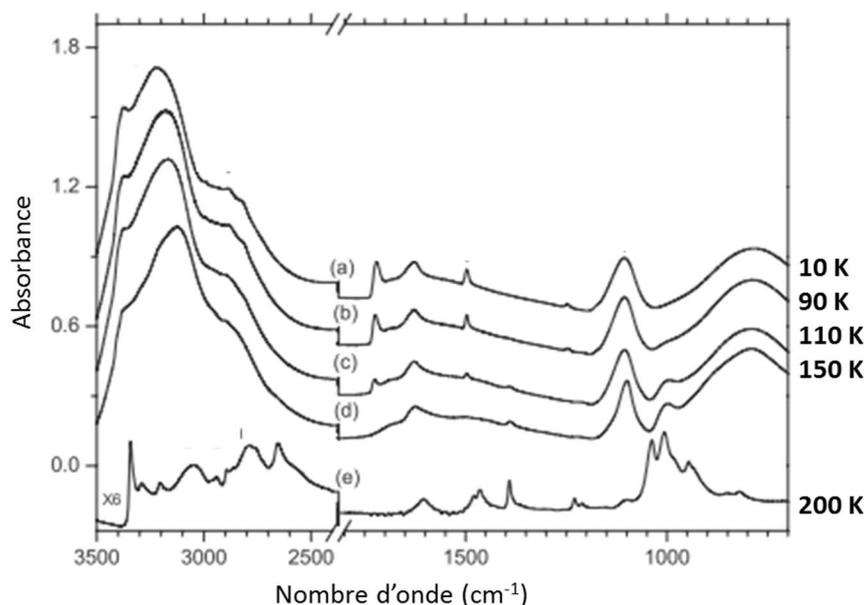
**Figure 3 : Spectre de rayonnement du corps noir à différentes températures (en unités arbitraires) :  $5800 \text{ K}$ , température de surface du Soleil ;  $288 \text{ K}$ , température moyenne de surface de la Terre.**

**Q9.** Utiliser ces données pour expliquer en quelques lignes (5 à 10) l'effet de serre atmosphérique.

**Q10.** Pourquoi le  $\text{CO}_2$  gazeux est-il particulièrement efficace dans cet effet de serre ? Quel mode de vibration intervient notamment ?

**Q11.** Citer deux autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Pourquoi  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  ne jouent-ils pas de rôle significatif dans cet effet de serre ?

Lancée en mars 2004, la sonde spatiale Rosetta a atteint sa cible, la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko début 2014. L'objectif était d'étudier la composition du noyau cométaire et de son atmosphère. L'analyse de l'atmosphère cométaire a révélé la présence d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et de méthanal ( $\text{H}_2\text{CO}$ ). Pour comprendre la chimie à l'œuvre dans l'atmosphère cométaire à très basse température, et la formation potentielle de molécules plus complexes, des études de réactivité chimique sont effectuées en laboratoire sur des systèmes modèles. Afin de montrer la formation possible d'aminométhanol, un mélange de glace composée d' $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  est condensé sur une paroi froide à très basse température (10 K). La température est progressivement augmentée et le système est suivi en continu par spectroscopie IR (Figure 4).



**Figure 4 :** Évolution lors de l'augmentation de température du spectre IR en absorbance d'un mélange de glace initialement formé à 10 K, et contenant  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  en concentrations relatives 10 : 5 : 0,3 (d'après Bossa, *Astrophys. J.*, 507, 1524, 2009).

**Q12.** La fiche de sécurité du méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$  comporte les pictogrammes suivants :



Donner leurs significations.

**Q13.** Le méthanal est habituellement commercialisé sous forme de solution aqueuse. Rappeler sous quel autre nom courant est également désignée la solution aqueuse de méthanal. Quelles précautions doit-on prendre lors de sa manipulation ?

**Q14.** Représenter la formule semi-développée de la molécule d'aminométhanol. Écrire la réaction conduisant à la formation d'aminométhanol à partir des réactifs utilisés. À quelle classe de réactions cette réaction appartient-elle ?

**Q15.** Proposer un mécanisme réactionnel lorsqu'on réalise cette réaction en solution aqueuse à température ambiante.

**Q16.** À partir de l'évolution en température des spectres IR d'une glace formée d'eau, d'ammoniac et de méthanal (Figure 4), quelles informations permettent de penser que l'aminométhanol a été formé lors de l'augmentation de température ?

**Q17.** À partir de quelle température observe-t-on cette formation ? Peut-on penser que la transformation du méthanal est totale à 200 K ?

**Q18.** Quel autre type de méthode analytique pourrait-on utiliser pour démontrer la formation d'aminométhanol ? Justifier.

**Q19.** Dans certaines conditions, l'aminométhanol peut subir une réaction de déshydratation. Écrire la réaction. À quelle classe de composés appartient le produit formé ?

### 3) Étude cinétique suivie par spectroscopie IR

En suivant à une température donnée l'évolution du spectre IR du mélange de glace au cours du temps, on obtient la loi de vitesse suivante pour la réaction de formation de l'aminométhanol :

$$v = k [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{CO}]$$

**Q20.** Définir cette vitesse de réaction à partir des concentrations des réactifs et des produits. Quelle est l'unité de la constante de vitesse  $k$  ?

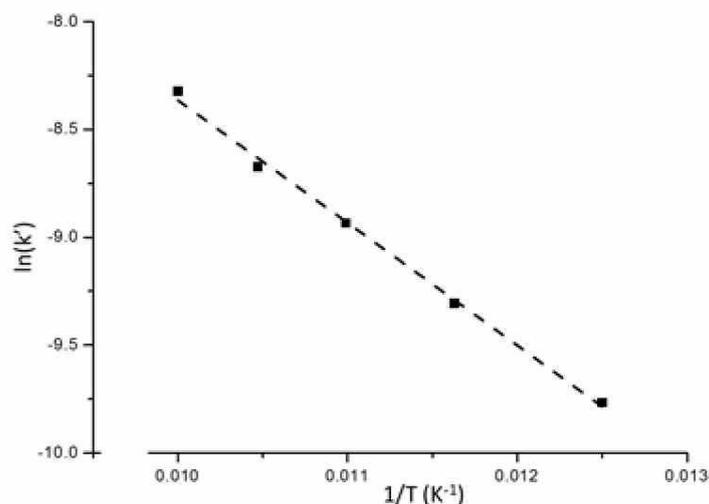
**Q21.** Préciser l'ordre global de la réaction ainsi que les ordres partiels. La réaction de formation de l'aminométhanol peut-elle être considérée comme un acte élémentaire de Van't Hoff ?

**Q22.** Dans une expérience menée à 90 K, l'ammoniac est en large excès par rapport au méthanal. La cinétique de la réaction est suivie par spectroscopie IR à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau 1). Montrer que dans ce cas la loi de vitesse peut s'écrire  $v = k' [\text{H}_2\text{CO}]$ , et déterminer la loi d'évolution de la concentration de méthanal au cours du temps. Exploiter les données obtenues pour déterminer la valeur de  $k'$ .

Temps (heure)	0,08	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
Absorbance	0,150	0,112	0,096	0,076	0,062	0,038	0,024	0,016	0,011	0,007	0,005	0,003

**Tableau 1 :** Variations de l'absorbance mesurée à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps.

La constante de vitesse apparente  $k'$  est mesurée à différentes températures entre 80 et 100 K, et les résultats sont analysés dans le cadre de la théorie d'Arrhenius (Figure 5).

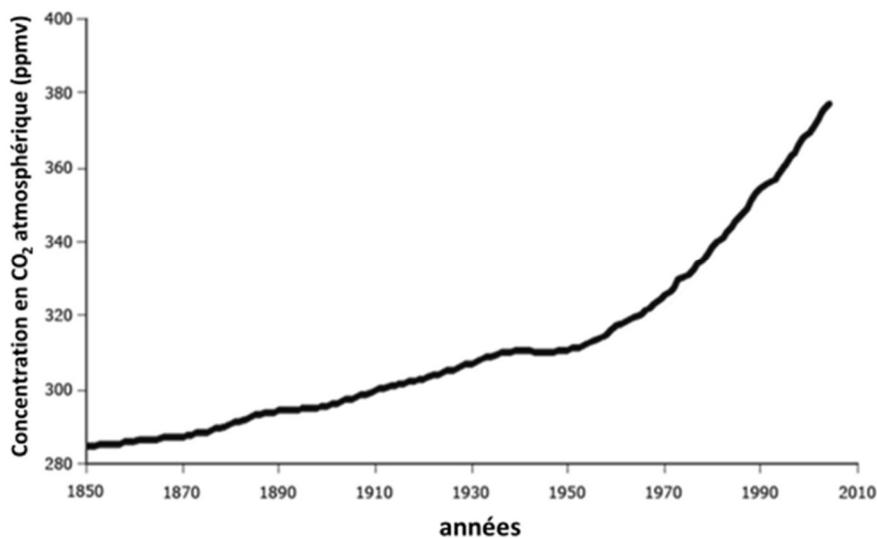


**Figure 5 :** Évolution de la constante de vitesse apparente de formation de l'aminométhanol  $k'$  avec la température (d'après Bossa, *Astrophys. J.*, 507, 1524, 2009). Les paramètres de régression linéaire des données expérimentales  $\ln(k') = f(1/T)$  sont : pente  $-568 \text{ K}$  ; ordonnée à l'origine  $-2,66$ .

**Q23.** Rappeler la loi d'Arrhenius et la signification des paramètres qui y interviennent. Utiliser les données de la Figure 5 pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Commenter son ordre de grandeur.

## **B - Le CO<sub>2</sub> en solution aqueuse**

L'analyse de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> montre une augmentation continue depuis plus de 150 ans. Alors qu'elle est estimée à 280 parties par million en volume (ppmv) avant l'ère industrielle, cette concentration a atteint en 2019 la valeur record de 415 ppmv, suscitant une vague de réactions dans les médias. Cette augmentation s'est ainsi accélérée au cours de la dernière décennie pour atteindre près de 2 ppmv par an (Figure 6). En fait, les estimations actuelles de production de CO<sub>2</sub> due à l'utilisation par l'homme des énergies fossiles prévoient un accroissement de 3,5 ppmv par an. L'accroissement net est donc limité grâce à l'absorption du CO<sub>2</sub> par deux compartiments essentiels, la biosphère et les océans. La compréhension des échanges de CO<sub>2</sub> entre ces compartiments est donc un enjeu scientifique majeur.



*Figure 6 : Évolution de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> (d'après NOAA 2007 ; Canadell, PNAS 2007).*

### **1) Dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau – Aspects thermodynamiques**

**Q24.** Les fractions volumiques atmosphériques de CO<sub>2</sub> sont usuellement exprimées en parties par million en volume (ppmv). En considérant que le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz parfait, déterminer la pression partielle de ce gaz pour une fraction volumique de 415 ppmv sous une pression atmosphérique de 1 bar.

**Q25.** On considère généralement que l'équilibre de dissolution d'un gaz obéit à la loi de Henry. Donner une formulation de cette loi. Préciser quelles sont ses limitations.

**Q26.** Lorsqu'il est dissous dans l'eau pure, le dioxyde de carbone forme les espèces H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nommer ces espèces.

**Q27.** La constante de l'équilibre de dissolution dans l'eau du dioxyde de carbone gazeux (CO<sub>2</sub>(g)) pour former H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) vaut  $K_{diss} = 3,36 \times 10^{-2}$  à 25 °C. Écrire l'équilibre de dissolution de CO<sub>2</sub>(g) dans l'eau et calculer la concentration molaire en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) pour une fraction volumique atmosphérique en dioxyde de carbone de 415 ppmv.

**Q28.** En supposant la fraction volumique en CO<sub>2</sub>(g) constante et égale à 415 ppmv, déterminer alors le pH de la solution aqueuse obtenue. Justifier les approximations éventuelles.

**Q29.** Exprimer la solubilité totale du dioxyde de carbone dans l'eau  $S_T$  en fonction de la pression partielle du CO<sub>2</sub>(g) au-dessus de la solution, du pH, et des constantes thermodynamiques. En déduire la solubilité totale du dioxyde de carbone dans les eaux de surface océaniques dont le pH est égal à 8,2 (On prendra

la fraction volumique en  $\text{CO}_2(\text{g})$  égale à 415 ppmv). Expliquer pourquoi on dit que l'océan agit comme un puits de carbone. Quelle influence aura à long terme, cette dissolution du  $\text{CO}_2(\text{g})$  sur le pH océanique ?

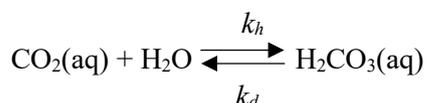
**QP30.** Les élèves d'une classe de terminale générale se préparent à l'épreuve écrite de l'enseignement de spécialité physique-chimie du baccalauréat. Leur professeur propose, dans le cadre d'une évaluation formative le sujet, présenté dans l'**annexe B3**, dans lequel on étudie les modélisations de deux procédés de neutralisation d'eaux usées.

Un extrait de la copie d'un élève est donné dans l'**annexe C1**, À RENDRE AVEC LA COPIE.

- Annoter la production, présentée en **annexe C1**, À RENDRE AVEC LA COPIE. Les indications devront permettre à l'élève d'identifier ses réussites et ses erreurs, dans le but de le faire progresser.
- Rédiger le document de correction à visée formative que le professeur pourrait distribuer à la classe après avoir rendu les copies.

## 2) Dissolution du $\text{CO}_2$ dans l'eau – Aspects cinétiques

Le mécanisme de dissolution du  $\text{CO}_2(\text{g})$  dans l'eau met en jeu une première étape de solubilisation donnant  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , suivie par une étape lente d'hydratation conduisant à la formation de  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ . Cette deuxième étape peut s'écrire :



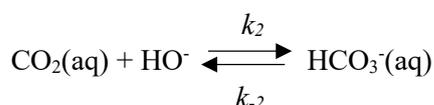
avec  $k_h = 0,030 \text{ s}^{-1}$  constante de vitesse apparente d'hydratation et  $k_d = 30 \text{ s}^{-1}$  constante de vitesse de déshydratation à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Q31.** Rappeler quelle est la géométrie de la molécule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Proposer une explication pour la lenteur de la réaction d'hydratation de la molécule  $\text{CO}_2$ .

**Q32.** À pH neutre, la dissolution de  $\text{CO}_2(\text{g})$  implique la déprotonation de  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  et la formation de l'ion  $\text{HCO}_3^-$ . Sachant que la constante de vitesse de la réaction de l'ion  $\text{HCO}_3^-$  avec l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est d'environ  $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , montrer que l'on peut utiliser l'approximation de l'état stationnaire pour  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**Q33.** En déduire l'expression de la vitesse de disparition de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en fonction de  $k_h$ ,  $k_d$ , de  $K_{a1}$ , constante d'acidité du couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  (**Annexe A1**), et des concentrations des différentes espèces.

À  $\text{pH} > 8$ , un autre mécanisme entre en compétition pour la formation de l'ion  $\text{HCO}_3^-$ .



avec à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $k_2 = 8500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $k_{-2} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Q34.** Comparer qualitativement les vitesses d'addition de  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur  $\text{CO}_2$  et proposer une interprétation de leur différence.

## 3) Dosage du $\text{CO}_2$ dissous dans les analyses du secteur agroalimentaire

Le dioxyde de carbone présente de nombreuses applications industrielles, notamment dans l'agroalimentaire. Outre son utilisation pour prolonger la durée de vie des produits dans les emballages, il est largement employé dans la fabrication des boissons gazeuses, sodas, vins, mousseux, où il joue un rôle important dans les propriétés organoleptiques de ces produits. La mesure de sa concentration dans ces liquides est une étape importante pour le contrôle et la régulation de leur qualité.

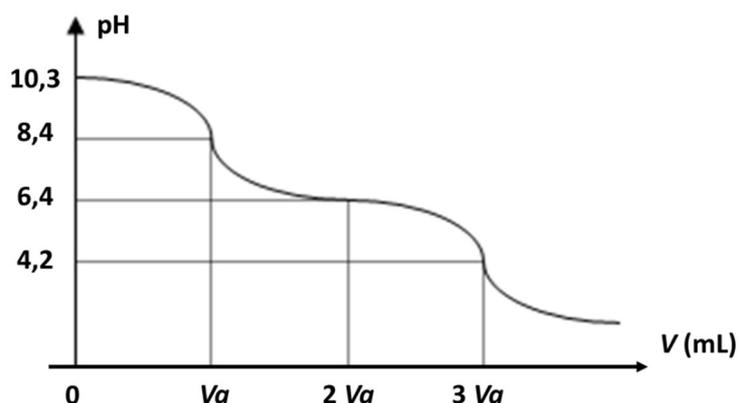
Les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température sous une pression de 1 bar sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50	60
Solubilité (g.L <sup>-1</sup> )	3,346	2,318	1,688	1,257	0,973	0,761	0,576

**Tableau 2 : Solubilité du dioxyde de carbone sous une pression de 1 bar.**

**Q35.** La solubilisation du CO<sub>2</sub>(g) est-elle une réaction exo ou endothermique ? Justifier qualitativement votre réponse.

Les résultats du titrage d'une solution décimolaire d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par un acide fort concentré permettant de négliger la variation de volume sont représentés de façon simplifiée sur la figure 7. Les pH sont mesurés à 0,1 unité près.



**Figure 7 : Représentation schématique du titrage d'une solution décimolaire d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par un acide fort.  $V$  représente le volume d'acide fort ajouté.**

**Q36.** Justifier les valeurs du pH obtenu pour les volumes  $V = 0$  et  $2Va$ . Préciser pour chaque volume, la ou les espèces acido-basiques majoritaires.

**Q37.** Quels indicateurs colorés utiliseriez-vous pour repérer les équivalences en  $V = Va$  et  $V = 3Va$  ? Les propriétés des principaux indicateurs colorés sont fournies en **annexe A3**.

L'**annexe A4** décrit une méthode de dosage titrimétrique du CO<sub>2</sub> dissous dans une boisson gazeuse (vin mousseux) par un acide fort (méthode établie par l'Office International de la Vigne et du Vin).

**Q38.** Pourquoi refroidit-on l'échantillon de vin mousseux à 0 °C dans l'étape a) ?

**Q39.** Quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium dans les étapes d) et e) ? Le volume ajouté doit-il être connu avec précision ?

**Q40.** Expliquer pourquoi on mesure le volume  $V$  (mL) d'acide sulfurique 0,05 mol.L<sup>-1</sup> versé entre pH = 8,4 et pH = 4,2. Quelle est l'espèce titrée dans cette gamme de pH ? Établir la relation entre le volume  $V$  et la concentration de CO<sub>2</sub> dissous.

**Q41.** Préciser quel est l'intérêt du titrage témoin effectué dans les mêmes conditions sur un échantillon de vin décarboniqué.

**Q42.** Montrer que l'expression de la quantité de dioxyde de carbone en gramme par litre de vin  $Q$  donnée par la méthode est :  $Q = 0,44 \times (V - V')$ .

## **C - Le dioxyde de carbone et ses différents états**

Au-delà de son état gazeux, le CO<sub>2</sub> est également largement utilisé dans ses phases condensées (solide, liquide) : refroidissement et inertage de denrées alimentaires, surgélation cryogénique, extraction par fluide supercritique, cryobroyage, agent extincteur. Son diagramme de phases est présenté en **annexe A5**.

### **1) Le CO<sub>2</sub> à l'état solide**

**Q43.** Préciser l'état du dioxyde de carbone dans les régions 1 à 4 du diagramme de phases donné en **annexe A5**. Définir ce qu'on appelle "point triple" et "point critique".

**Q44.** Peut-on obtenir du CO<sub>2</sub> liquide à partir de CO<sub>2</sub> solide sous une pression de 1 bar ? Pourquoi dit-on que la carboglace (CO<sub>2</sub> solide) est une glace « sèche » ?

À l'état solide, le dioxyde de carbone cristallise dans la structure cubique à face centrée (cfc), les nœuds du réseau étant occupés par les atomes de carbone.

**Q45.** Représenter la maille conventionnelle du système cfc. Combien y a-t-il de molécules CO<sub>2</sub> par maille ? La masse volumique de la carboglace est de 1562 kg.m<sup>-3</sup>. En déduire le paramètre de maille cristalline et la distance entre les atomes de carbone les plus proches. Comparer à la longueur de la liaison C-O dans la molécule CO<sub>2</sub> (116,3 pm).

**Q46.** Préciser quels types d'interactions assurent la cohésion du cristal de CO<sub>2</sub>.

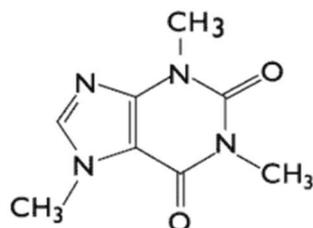
**QP47.** En classe de quatrième, un professeur mène avec ses élèves une étude expérimentale de l'évolution de la température de l'eau pure pendant sa solidification. Au cours de l'activité, un graphique des mesures réalisées est construit puis exploité.

- En s'appuyant sur le document de l'**annexe B4**, rédiger un protocole expérimental que les élèves seraient susceptibles de suivre.
- Préciser les consignes énoncées pour construire le graphique à exploiter et proposer des critères de réussite, associés à cette activité, que les élèves pourraient utiliser.

### **2) Production de la caféine**

À l'état de fluide supercritique, le CO<sub>2</sub> est très utilisé pour isoler et extraire des composés fragiles (principes actifs) d'un mélange ou pour éliminer une contamination au cœur ou en surface d'un matériau solide. Les faibles températures mises en œuvre (40 à 60 °C) permettent de conserver l'intégrité chimique des molécules thermolabiles. Le procédé a de nombreuses applications en cosmétique, parfumerie, chimie fine, agro-alimentaire. Il consiste à faire circuler du CO<sub>2</sub> supercritique, sous pression et température contrôlées, à travers une matière divisée, puis à opérer une décompression pour récupérer l'extrait ou le contaminant. À la dépressurisation, le CO<sub>2</sub> est libéré sous forme gazeuse (ré-exploitable) et le composé recherché sous forme liquide ou solide (d'après <http://www.portail-fluides-supercritiques.com>).

Le procédé d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique est notamment très utilisé pour la décaféination du café. Il permet ainsi d'obtenir à faible coût d'importantes quantités de caféine qui est ensuite utilisée dans certains sodas ou dans des composés pharmaceutiques (psychostimulants, antimigraineux). Du fait de cette production aisée, peu de méthodes de synthèse ont été développées depuis les années soixante. Plus récemment une nouvelle synthèse en quelques étapes à partir de l'uracile a été mise au point (**annexe A6**).



**Figure 8 : Structure chimique de la caféine ou 1, 3, 7- triméthylxanthine**

**Q48.** Définir ce qu'est l'extraction par percolation. Donner un avantage d'une extraction par CO<sub>2</sub> supercritique par rapport aux procédés plus classiques d'extraction par solvants ou d'hydrodistillation.

**Q49.** À partir de la synthèse de la caféine (Figure 8), donnée en **annexe A6**, écrire l'équation de la réaction chimique correspondant à l'étape de passage du composé **3** au composé **4**. Préciser, notamment, les produits formés.

**Q50.** Proposer un mécanisme réactionnel correspondant à la première partie du traitement (HCOOH/chauffage) dans l'étape de passage du composé **4** au composé **5**.

**Q51.** Quel type de réaction chimique correspond à la deuxième partie du traitement de l'étape de passage de **4** à **5** ? Donner son mécanisme sur une représentation simplifiée de la molécule.

**Q52.** Le détail du protocole utilisé dans l'étape de passage de **5** à **6** est décrit ci-dessous :

*La cyclisation intramoléculaire du composé 5 est réalisée en utilisant le fer et l'acide acétique. 2 mL d'acide acétique glacial et 10 équivalents de poudre de fer (0,30 g) sont mélangés à 100 mg du composé 5. Le mélange est porté à reflux pendant 30 min.*

Proposer un protocole permettant, en fin de réaction, d'extraire et purifier la théophylline (**6**) du mélange réactionnel.

**Q53.** Dans la dernière étape de passage de la théophylline (**6**) à la caféine (**7**), le diméthylsulfoxyde (DMSO) est utilisé comme solvant. Préciser la structure de la molécule de DMSO et en déduire quelles propriétés de ce solvant sont recherchées ici. Justifier son utilisation en précisant le type de réaction mise en œuvre ainsi que le rôle des différents réactifs.

**QP54.** Un enseignant de classe de première de voie générale fait travailler à ses élèves d'enseignement de spécialité physique-chimie la capacité numérique « Déterminer la composition de l'état final d'un système siège d'une transformation chimique totale à l'aide d'un langage de programmation ». Il s'appuie pour cela sur la réaction du 1,3-Diméthyl-5-nitrouacile avec le fer, étape de la synthèse de la caféine. Il propose une analyse et un développement du programme, écrit en langage Python, présenté dans l'**annexe B6**.

On donne, en **annexe B5**, un extrait des programmes de l'enseignement de spécialité physique-chimie de la classe de première de la voie générale.

- Indiquer la ligne de programme traduisant la relation de stœchiométrie utilisée par la suite dans le code.
- Proposer une suite à ce programme qui permet de donner la composition du système en fin de la transformation, considérée totale.

### 3) Dioxyde de carbone et métallurgie

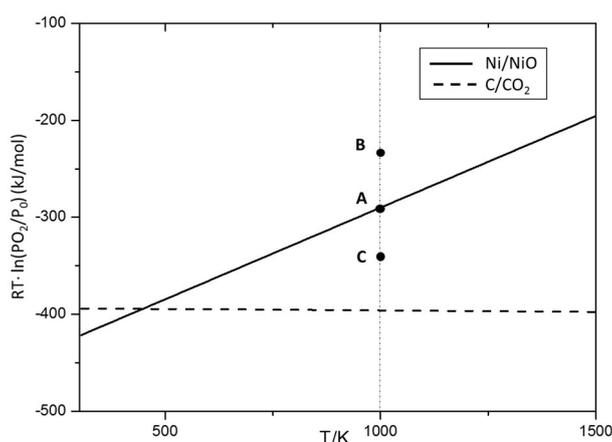
Les équilibres de formations des oxydes de carbone, CO et CO<sub>2</sub>, sont couramment mis en jeu dans les procédés de réduction des oxydes métalliques. La comparaison des enthalpies libres standard des réactions de formation des différents oxydes à partir du métal (ou du carbone) et d'une mole de dioxygène permet de prévoir le sens des réactions thermodynamiquement possibles.

Pour les réactions de formation de l'oxyde de nickel NiO(s) et du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>(g) à partir d'une mole de dioxygène, les enthalpies libres standard de réaction prennent la forme  $\Delta_r G^\circ = a + b T$  entre 300 et 1500 K.

Oxyde formé	$a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$b$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
NiO(s)	-479	189
CO <sub>2</sub> (g)	-393	3

**Q55.** Écrire les deux réactions de formation des oxydes considérés en précisant l'état physique des constituants dans la gamme de température indiquée. Préciser ce que représentent les paramètres  $a$  et  $b$  pour ces réactions. Expliquer notamment la différence importante de valeurs pour le paramètre  $b$  entre les deux réactions.

Le diagramme de la figure 9 représente les variations  $\Delta_r G^\circ(T)$  pour les réactions de formation des deux oxydes.



**Figure 9 :** Variations de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température pour les réactions de formation des oxydes NiO(s) et CO<sub>2</sub>(g).

**Q56.** À la température de 1000 K, le  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction de formation de NiO(s) vaut -290 kJ.mol<sup>-1</sup> (point A sur le diagramme). Montrer que l'on peut en déduire  $P(O_2)_{eq}$  la pression partielle de dioxygène d'équilibre entre Ni(s) et NiO(s) à cette température. Déterminer sa valeur.

**Q57.** Déterminer dans quel sens évolue la réaction de formation de NiO(s) si l'on impose une pression partielle de dioxygène correspondant au point B sur le diagramme. Même question pour le point C. Montrer que l'on peut utiliser ce diagramme pour définir des domaines de stabilité des métaux et de leurs oxydes en fonction de la température.

**Q58.** En déduire le sens d'évolution d'un mélange formé de Ni(s), NiO(s), C(s) et CO<sub>2</sub>(g) à la température de 1000 K. Écrire la réaction se produisant et calculer sa constante. Quelle application potentielle y voyez-vous ?

**Q59.** En supposant que les équations des deux droites restent valables à basse température, déterminer le sens d'évolution du mélange précédent à 300 K. En déduire les précautions à prendre dans le choix des matériaux pour l'élaboration des dispositifs de production et d'utilisation du CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique.

\_\_\_\_\_ FIN DE L'ÉPREUVE \_\_\_\_\_

# Annexes

## Annexe A1 - Données numériques relatives à l'ensemble du sujet

### Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro :  $N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck :  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- 1 Debye =  $0,3336 \times 10^{-29} \text{ C.m}$

### Numéro atomique et masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Elément	H	C	O	Ni
Numéro atomique	1	6	8	28
Masse molaire	1,0	12,0	16,0	58,7

### Température de fusion de quelques composés

Composés	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Ni	1455
NiO	1984
C (graphite)	3827

**Données thermodynamiques à 298 K :** enthalpies de formation standard et entropies standard absolues

Composés	C(s)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)	Ni(s)	NiO(s)
$\Delta_f H^{\circ}$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	-	- 110	- 393	-	- 242	-	-	- 479
$S^{\circ}$ ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )	6	197	213	130	189	205	30	38

### Valeurs de $\text{pK}_a$ de quelques couples acide-base à 25 $^{\circ}\text{C}$ :

Couple acide-base	$\text{pK}_a$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	6,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	10,3
CH <sub>3</sub> COOH(aq) / CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	4,8
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq) / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	1,9

**Produit ionique de l'eau à 25  $^{\circ}\text{C}$  :**  $K_e = 10^{-14}$

**Annexe A2 - Données spectroscopiques Infra-Rouge (IR) en phase gaz (d'après Bossa, Astrophys J., 2009)**

Molécule ou groupement chimique	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
NH <sub>3</sub>	vNH	3377
-NH <sub>2</sub>		3346
NH <sub>3</sub>	vNH	3296
H <sub>2</sub> O	vOH	3225
-NH <sub>2</sub>		3200
-OH		3051
H <sub>2</sub> CO	vCH	2998
-CH		2940
H <sub>2</sub> CO	vCH	2900
-CH		2850
H <sub>2</sub> CO	vCO	1725
NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	δNH, δOH	1628
H <sub>2</sub> CO	δCH	1492
-CH		1390
H <sub>2</sub> CO	δCH	1247
NH <sub>3</sub>	ωNH	1110
C-O/C-N		1000

**Annexe A3 - Indicateurs colorés acido-basiques usuels**

Indicateur coloré	Forme acide	Forme basique	Domaine pH	pKa
violet de méthyle	jaune	bleu	0,0-1,6	0,8
bleu de thymol (1er virage)	rouge	jaune	1,2- 2,8	1,6
jaune de méthyle	rouge	jaune	2,9- 4,0	3,3
hélianthine	rouge	jaune	3,1- 4,4	4,2
vert de bromocresol	jaune	bleu	3,8- 5,4	4,7
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2- 6,2	5,1
rouge de chlorophenol	jaune	rouge	4,8- 6,4	6
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2-6,8	-
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0- 7,6	7,1
rouge de phénol	jaune	rouge	6,4- 8,0	7,1
mauve de crésol	jaune	mauve	7,4- 9,0	8,3
bleu de thymol (2ème virage)	jaune	bleu	8,0- 9,6	8,9
jaune d'alizarine	jaune	rouge	10,1-12,0	11
Bleu de Nil	bleu	rouge	10,1-11,1	-

## Annexe A4 - Méthode titrimétrique de dosage du dioxyde de carbone dans un vin mousseux (d'après RECUEIL INTERNATIONAL DES MÉTHODES D'ANALYSES – OIV-MA-AS314-01 : 2006)

Dioxyde de carbone avec une gamme de concentration jusqu'à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$

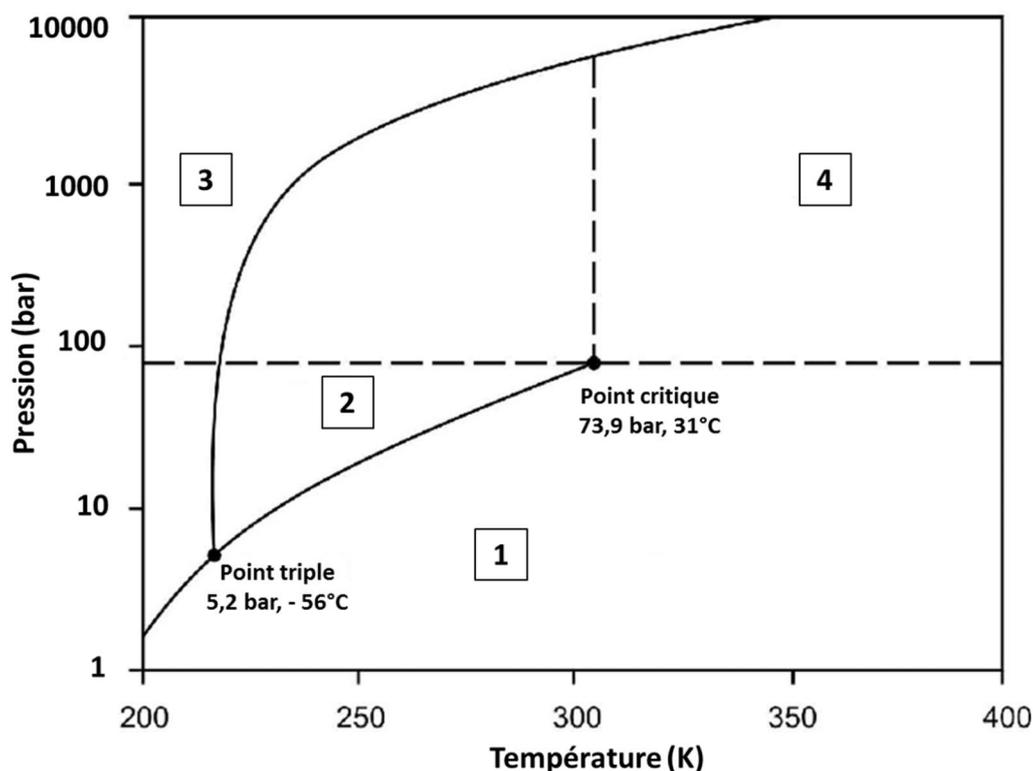
### 1. Principe de la méthode

Le volume de vin prélevé sur l'échantillon amené au voisinage de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  est versé dans un excès suffisant de solution titrée d'hydroxyde de sodium pour avoir un pH de 10 - 11. On titre avec une solution acide en présence d'anhydrase carbonique. La teneur en dioxyde de carbone est déduite du volume versé pour passer de pH = 8,4 à pH = 4,2.

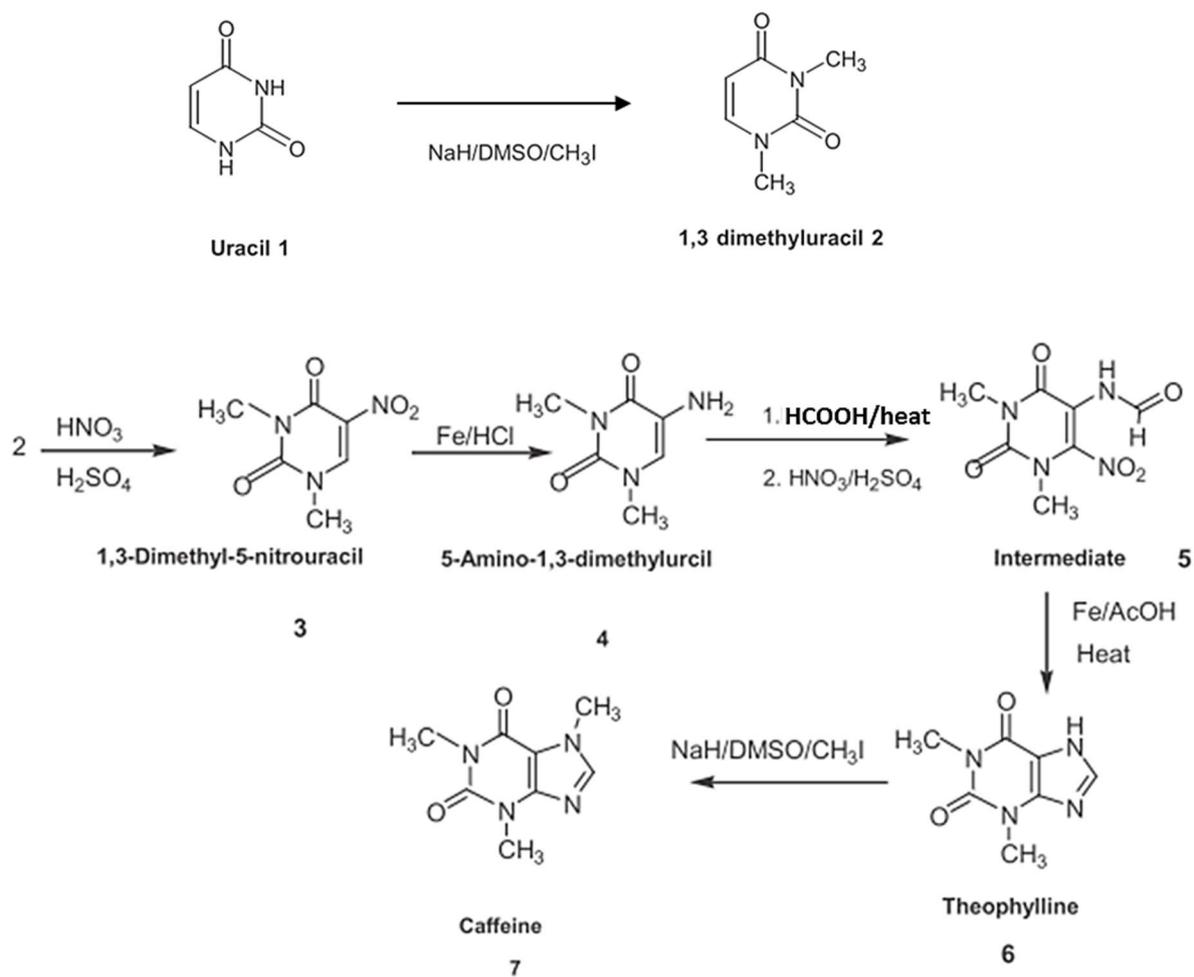
### 2. Mode opératoire

- Refroidir l'échantillon de vin aux environs de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ainsi que la pipette servant à son prélèvement.
  - Prélever dans un bécher de 100 mL, 25 mL de solution  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium.
  - Y introduire 10 mL de vin au moyen de la pipette refroidie à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - Ajouter 2 gouttes de solution aqueuse d'anhydrase carbonique à 1 g par litre.
  - Placer le bécher sur l'agitateur magnétique, mettre en place l'électrode et le barreau magnétique et procéder à une agitation modérée.
  - Lorsque le liquide est revenu à la température ambiante, ajouter progressivement une solution  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide sulfurique jusqu'à pH = 8,4.
  - Continuer les ajouts d'acide sulfurique  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à pH = 4,2.
- Soit  $V$  (mL) le volume d'acide sulfurique utilisé entre pH = 8,4 et 4,2.
- Procéder par ailleurs à l'élimination du  $\text{CO}_2$  sur 50 mL environ de l'échantillon de vin initial par agitation sous vide pendant 3 minutes, en réchauffant la fiole dans un bain d'eau à  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  environ.
  - Appliquer sur 10 mL de vin décarboniqué le même mode opératoire que ci-dessus (étapes b à g) Soit  $V'$  (mL) le volume d'acide sulfurique utilisé entre pH 8,4 et 4,2.

## Annexe A5 - Diagramme de phases du dioxyde de carbone



Annexe A6 - Schéma simplifié de synthèse de la caféine à partir de l'uracile (d'après Zajac, Synthetic communication, 33, 3291-97, 2003).



**Annexe B1 – Extrait du programme de physique-chimie du cycle 4 : « Décrire et expliquer des transformations chimiques » du thème « Organisation et transformation de la matière »**

**Organisation et transformations de la matière.**

<b>Attendus de fin de cycle</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Décrire la constitution et les états de la matière</li> <li>• Décrire et expliquer des transformations chimiques</li> <li>• Décrire l'organisation de la matière dans l'Univers</li> </ul>	
<b>Décrire et expliquer des transformations chimiques</b>	
<p>[...] Distinguer transformation chimique et mélange, transformation chimique et transformation physique. Interpréter une transformation chimique comme une redistribution des atomes. Utiliser une équation de réaction chimique fournie pour décrire une transformation chimique observée. - Notions de molécules, atomes, ions. - Conservation de la masse lors d'une transformation chimique.</p> <p>Associer leurs symboles aux éléments à l'aide de la classification périodique. Interpréter une formule chimique en termes atomiques. - Dioxygène, dihydrogène, diazote, eau, dioxyde de carbone.</p>	<p>[...] Utilisation du tableau périodique pour retrouver, à partir du nom de l'élément, le symbole et le numéro atomique et réciproquement.</p>

**Annexe B2 – Extrait du programme de physique-chimie de la classe de seconde générale et technologique**

<b>B) Modélisation de la matière à l'échelle microscopique</b>	
<p><b>Le noyau de l'atome, siège de sa masse et de son identité.</b> Numéro atomique, nombre de masse, écriture conventionnelle : <math>{}^A_ZX</math> ou <math>{}^AX</math>. Élément chimique. Masse et charge électrique d'un électron, d'un proton et d'un neutron, charge électrique élémentaire, neutralité de l'atome.</p>	<p>Citer l'ordre de grandeur de la valeur de la taille d'un atome. Comparer la taille et la masse d'un atome et de son noyau. Établir l'écriture conventionnelle d'un noyau à partir de sa composition et inversement. [...]</p>
<p><b>Le cortège électronique de l'atome définit ses propriétés chimiques.</b> Configuration électronique (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) d'un atome à l'état fondamental et position dans le tableau périodique (blocs s et p). Électrons de valence. [...]</p>	<p>Déterminer la position de l'élément dans le tableau périodique à partir de la donnée de la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental. Déterminer les électrons de valence d'un atome (<math>Z \leq 18</math>) à partir de sa configuration électronique à l'état fondamental ou de sa position dans le tableau périodique. [...]</p>
<p><b>Vers des entités plus stables chimiquement.</b> Stabilité chimique des gaz nobles et configurations électroniques associées. Ions monoatomiques.</p> <p>Molécules. Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants. Approche de l'énergie de liaison.</p>	<p>Établir le lien entre stabilité chimique et configuration électronique de valence d'un gaz noble. Déterminer la charge électrique d'ions monoatomiques courants à partir du tableau périodique. [...]</p> <p>Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés (<math>Z \leq 18</math>). Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison</p>

LE DIOXYDE DE CARBONE : VALORISATIONS INDUSTRIELLES ET AU LABORATOIRE

I. Traitement des eaux usées alcalines par le dioxyde de carbone.

Document 1 : Neutralisation d'effluents acides

Pour pouvoir déverser des eaux usées dans les canalisations ou dans les eaux du domaine public, il faut que celles-ci aient un *pH* généralement compris entre 6,5 et 8,5.

Les eaux usées alcalines (basiques) peuvent être « neutralisées » avec des acides minéraux ; cependant, le procédé technique est complexe et l'utilisation de ces acides n'est pas sans problème : corrosion, salinisation (chlorures, sulfates, phosphates, nitrates), risque de surdosage.

La « neutralisation » des eaux usées à l'aide de dioxyde de carbone s'impose dans la plupart des cas comme la solution la plus efficace. Les domaines industriels concernés sont multiples : blanchisseries, industries du papier et de la cellulose, industries textiles, laiteries...

D'après <http://www.carbagas.ch> et <http://www.linde-gas.fr>

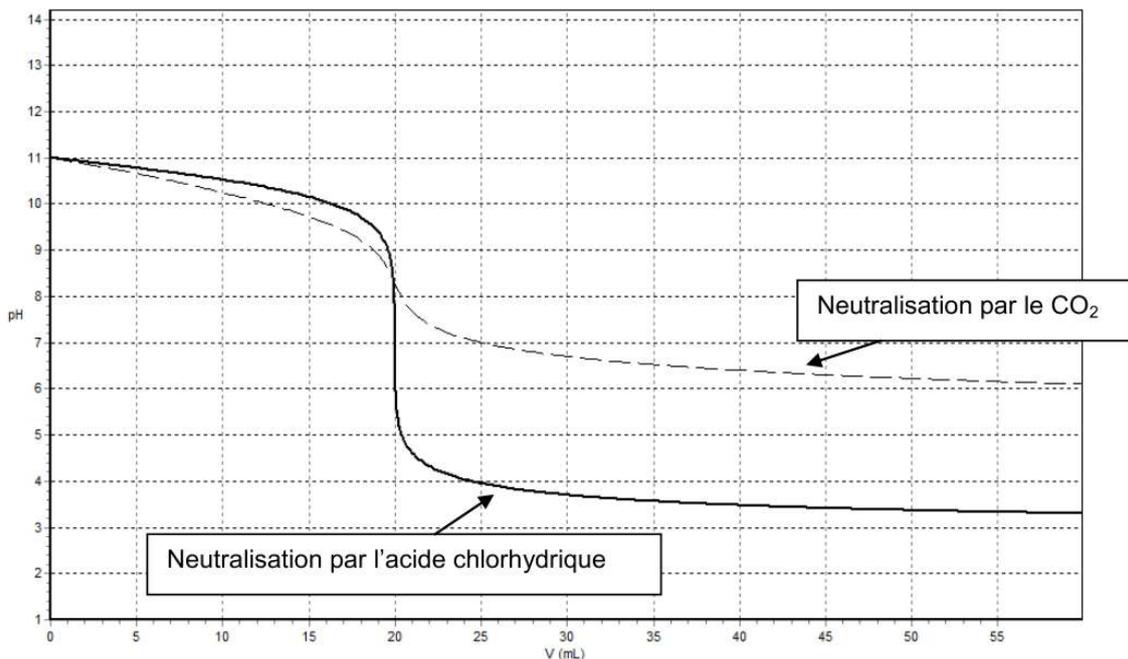
Données :

- Couples acide/ base :  
( $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$ ) /  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  :  $pK_{A1} = 6,4$  (à 25 °C)  
 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  /  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  :  $pK_{A2} = 10,3$  (à 25 °C)  
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  /  $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$   
 $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  /  $\text{HO}^-(\text{aq})$
- $pK_E = 14,0$  (à 25 °C)

Un groupe d'élèves a comparé la « neutralisation » des eaux alcalines par un acide minéral et par le dioxyde de carbone à l'aide d'un logiciel de simulation. Dans cette simulation, les eaux usées alcalines sont modélisées par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) notée S, de concentration molaire apportée  $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le document 2 montre l'évolution du *pH* de la solution S lorsqu'on ajoute une solution acide. Les solutions acides utilisées sont d'une part, une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ), d'autre part une solution aqueuse de dioxyde de carbone ( $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$ ), de mêmes concentrations molaires apportées  $C_A = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Document 2 :

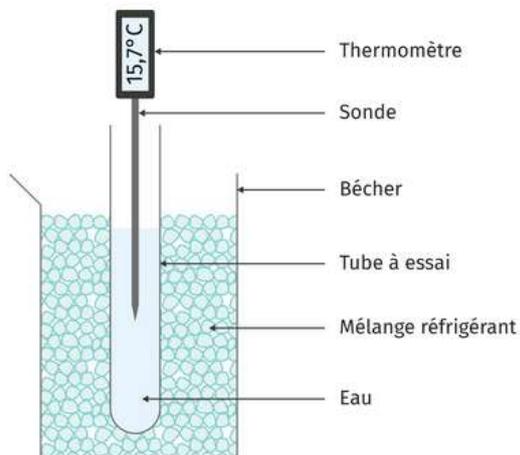


Courbes de "neutralisation" de la solution S par le dioxyde de carbone (pointillés) et par l'acide chlorhydrique (trait plein)

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique dans la solution S.
2. Dans le cas de la neutralisation par le dioxyde de carbone, quelle est l'espèce carbonatée qui prédomine (parmi  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_2$ ) à l'équivalence du titrage ? Justifier.
3. En déduire l'équation de la réaction lors de l'ajout de la solution de dioxyde de carbone dans la solution S.
4. Comparer les points d'équivalence et interpréter le résultat.
5. Soit  $V_E$  le volume à l'équivalence. Pour les deux neutralisations, évaluer graphiquement les variations du pH autour de  $V_E \pm 2$  gouttes. En déduire la neutralisation la plus adaptée au traitement des eaux usées.

**Annexe B4 - Schéma du dispositif expérimental de détermination de la température de solidification de l'eau pure – Physique-Chimie Seconde, Le livre scolaire, page 22.**

**Doc. 3** Schéma du montage



Temps (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
T (°C)	20	14	7	4	1	0	0	-1	-5

**Annexe B5 : Extrait du programme de l'enseignement de spécialité physique-chimie de la classe de première de la voie générale**

Constitution et transformations de la matière

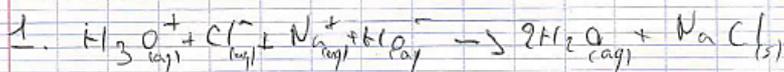
1. Suivi de l'évolution d'un système, siège d'une transformation	
[...]	
B) Suivi et modélisation de l'évolution d'un système chimique	
<p>[...] Évolution des quantités de matière lors d'une transformation.</p> <p>État initial, notion d'avancement (mol), tableau d'avancement, état final.</p> <p>Avancement final, avancement maximal. Transformations totale et non totale. Mélanges stoechiométriques.</p>	<p>[...] Décrire qualitativement l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques lors d'une transformation.</p> <p>Établir le tableau d'avancement d'une transformation chimique à partir de l'équation de la réaction et des quantités de matière initiales des espèces chimiques.</p> <p>Déterminer la composition du système dans l'état final en fonction de sa composition initiale pour une transformation considérée comme totale. Déterminer l'avancement final d'une réaction à partir de la description de l'état final et comparer à l'avancement maximal. <i>Déterminer la composition de l'état final d'un système et l'avancement final d'une réaction.</i> <b>Capacité numérique :</b> Déterminer la composition de l'état final d'un système siège d'une transformation chimique totale à l'aide d'un langage de programmation. <b>Capacité mathématique :</b> Utiliser une équation linéaire du premier degré.</p>

## Annexe B6 - Programme informatique écrit en langage Python

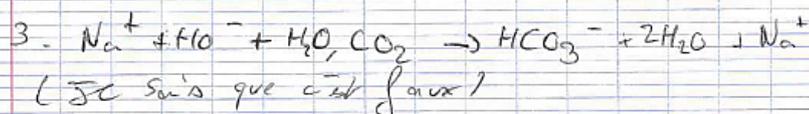
```
1  if __name__ == '__main__':
2
3      reactifs = ["1,3-Dimethyl-5-nitrouracile", "fer", "oxonium"] # reactifs de l'étape de synthèse
4      produits = ["5-amino-1,3-diméthyluracile", "ion fer(II)"] # produit de l'étape de synthèse
5      coef_stoech = [1, 3, 6] # coefficients stoechiométriques
6      print(reactifs)
7      print("Les ions oxonium sont introduits en excès")
8
9      ni_A = float(input("Entrer la quantité de matière initiale, en mmol, de 1,3-Dimethyl-5-nitrouracile :"))
10     ni_B = float(input("Entrer la quantité de matière initiale, en mmol, de fer :"))
11
12     n_stoe_A = ni_B/3
13     n_stoe_B = ni_A*3
14
15     if n_stoe_A < ni_A :
16         print ("le 1,3-Dimethyl-5-nitrouracile est en excès et le fer est en défaut ")
17
18
19     if n_stoe_A > ni_A :
20         print ("le fer est en excès et le 1,3-Dimethyl-5-nitrouracile est en défaut")
21
22     if n_stoe_A == ni_A :
23         print ("Les réactifs sont introduits en conditions stoechiométriques")
24     else:
25         print("Pour un système dans les conditions stoechiométriques, il faudrait : \n"
26               "* " + str(n_stoe_A) + " mmol de 1,3-Dimethyl-5-nitrouracile et " + str(ni_B) +
27               " mmol de fer \n" "ou bien \n"
28               "* " + str(ni_A) + " mmol de 1,3-Dimethyl-5-nitrouracile et " + str(n_stoe_B) +
29               " mmol de fer")
```



**NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE**



2. Sur le document 2, on observe que, à l'équivalence le pH de la solution 5 mélangée avec le  $\text{CO}_2$  est de 8,5. La pKa du couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$  étant à 6,4, 8,5 > 6,4, donc  $\text{HCO}_3^-$  prédomine.



4. Sur le document 2, on applique la méthode des tangentes aux 2 courbes et on trouve que leur volume à l'équivalence est identique :  $V_E = 20 \text{ mL}$ .

On pourrait également déterminer le point d'inflexion de chaque courbe. Cela veut donc dire que les deux couples participent à chacune des réactions ont le même pKa.

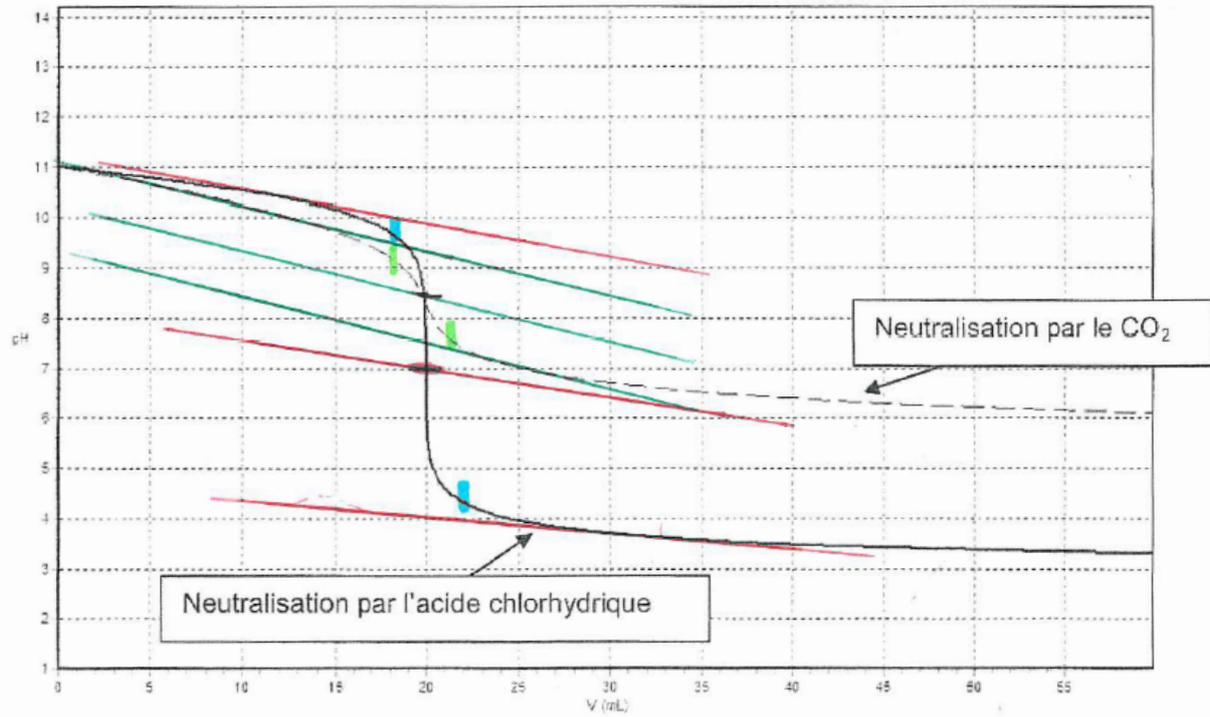


5. En supposant que 1 goutte corresponde à 1 mL, pour l'acide chlorhydrique, à  $\pm 2$  gouttes près, le pH varie entre 9,8 et 4,3. Tandis que pour la solution aqueuse de dioxyde de carbone, celui-ci varie entre 9,2 et 7,5.

Comme  $[9,2; 7,5]$  est un intervalle plus précis que  $[9,8; 4,3]$  de  $[8,5; 6,5]$ , ~~la~~ la solution de dioxyde de carbone est la plus adaptée.

De plus, si on considérait que 1 goutte ( $\approx$ ) 0,5 mL, cet intervalle serait encore plus précis et resserré autour de  $[6,5; 8,5]$ .

Document 2 :



Courbes de "neutralisation" de la solution S par le dioxyde de carbone (pointillés) et par l'acide chlorhydrique (trait plein)