

SESSION 2013

Section : **Physique et chimie**
Concours : INTERNE

ÉPREUVE ÉCRITE D'ADMISSION

(Coefficient 2 : - Durée : 5 heures)

ÉTUDE DE THÈME

Matériels et documents autorisés : calculatrice, règle, rapporteur

(Ce document comporte 16 pages)

Le sol et le sous-sol ; quelques utilisations de leurs ressources

A. Le calcium

Le mot calcium est issu du latin *calx, calcis*, signifiant chaux. Elle provient de la transformation sous l'action de la chaleur des pierres calcaires. En 1808, Davy isole le premier échantillon de calcium sous forme d'amalgame. La teneur en calcium de l'écorce terrestre est de 4,6 %. C'est le 5^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (sous forme de calcite CaCO_3 et de gypse CaSO_4) et le 3^{ème} métal le plus abondant après l'aluminium et le fer.

- A.1. Rappeler la règle de Klechkowski en une ou deux phrases.
- A.2. Donner la configuration électronique de l'atome de calcium, de symbole de numéro atomique $Z = 20$, dans son état fondamental. Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence.
- A.3. Indiquer la position (période, colonne, bloc) de l'élément calcium dans la classification périodique des éléments. Donner le nom de la famille à laquelle appartient cet élément chimique.
- A.4. Le calcium est un constituant essentiel des os et des dents, il intervient dans la régulation du rythme cardiaque. Donner deux aliments et/ou boissons riches en calcium dans l'alimentation humaine.

B. Étude de particules de calcaire

Cette partie est consacrée à l'étude de particules de calcaire (composé majoritairement de carbonate de calcium ou calcite de formule CaCO_3) sphériques de masse volumique ρ ou ρ_1 et de rayons r variables d'une particule à l'autre en interaction avec un fluide qui sera l'eau liquide.

L'eau liquide a une masse volumique constante $\rho_0 < \rho$, une viscosité constante η et elle sera considérée comme immobile pendant tout l'exercice. On admet qu'il n'existe aucune interaction entre les particules et que leur présence en suspension ne modifie pas la viscosité du liquide. L'agitation thermique des particules sera négligée. On note g l'intensité du champ de pesanteur et k_B la constante de Boltzmann.

Données :

$$\rho = 2,2 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}; \rho_0 = 1,0 \times 10^3 \text{ k.m}^{-3}; g = 10 \text{ m.s}^{-2}; \eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}; k_B = 1,4 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

- **Étude de la flottabilité d'une particule de calcaire**

Pour séparer les particules de masses volumiques différentes, on les plonge dans de l'eau. Celles qui ont une masse volumique ρ coulent, alors que **celles de masse volumique ρ_1 restent à l'interface air-liquide à moitié immergées.**

- B.1. Établir l'équation vectorielle des forces caractérisant l'équilibre mécanique d'une particule de masse volumique ρ_1 flottante.
- B.2. Exprimer ρ_1 en fonction des données de l'exercice. Calculer ρ_1 .
- B.3. Nommer la force, négligée jusqu'ici, qui explique ce phénomène. Indiquer ce qu'il faut faire expérimentalement pour diminuer l'intensité de cette force.

- **Chute des particules dans de l'eau à 20°C sous la pression de 1 bar**

A l'instant initial, les billes, de masse volumique ρ , sont placées en suspension au voisinage de la surface d'un liquide sans vitesse initiale.

En plus du poids noté \vec{P} et de la poussée d'Archimède notée $\vec{\Pi}$, on tient compte de la force de viscosité \vec{F} exercée par le fluide sur la bille : $\vec{F} = -6.\pi.\eta.r.\vec{v}$ où \vec{v} est le vecteur vitesse de la bille.

- B.4. A partir de la deuxième loi de Newton, établir l'équation différentielle vectorielle vérifiée par \vec{v} le vecteur vitesse du centre d'inertie de la bille.
- B.5. Projeter l'équation différentielle sur un axe z descendant dont l'origine correspond à l'interface air – liquide. En déduire que $\frac{dv}{dt} + Av = B$ où A et B sont des constantes à expliciter en fonction des données de l'exercice.
- B.6. En déduire l'expression de la vitesse limite v_L en fonction des données de l'exercice.
- B.7. Résoudre l'équation différentielle établie à la question B.5., afin de montrer que l'évolution temporelle de la vitesse $v(t)$ est de la forme $v(t) = C.(1 - e^{-t/\tau})$ où C et τ sont des constantes à expliciter en fonction des données de l'exercice.
- B.8. Montrer, à l'aide d'une équation aux dimensions, que la constante τ est homogène à un temps.
- B.9. A partir de l'expression de v_L , préciser dans quel ordre sédimentent des particules sphériques de rayons différents.

C. Étude d'ondes sismiques utilisées pour la recherche de pétrole et de gaz naturel

Pour la recherche d'éventuelles nappes souterraines de pétrole, sur Terre ou en pleine mer, on utilise la sismique. La sismique est une technique de mesure indirecte qui consiste à enregistrer en surface des échos issus de la propagation dans le sous-sol d'une onde sismique provoquée. Ces échos sont générés par les hétérogénéités du sous-sol. Le passage, par exemple, d'une couche d'argile à une couche de sable dans une colonne sédimentaire s'accompagne d'une réflexion visible sur les enregistrements. Certaines couches sableuses peuvent constituer des pièges à hydrocarbures. Il faut ensuite vérifier cette hypothèse par un forage.

Un camion vibreur émet une salve d'ondes à l'aide d'un marteau de masse 2 500 kg, sous un angle d'incidence bien précis, venant frapper périodiquement le sol. Les capteurs sont régulièrement répartis

autour du camion (voir figure 1.). Le temps d'arrivée de l'écho permet de situer les positions des différentes hétérogénéités. Dans la suite de l'exercice, le sol sera considéré horizontal et plan.

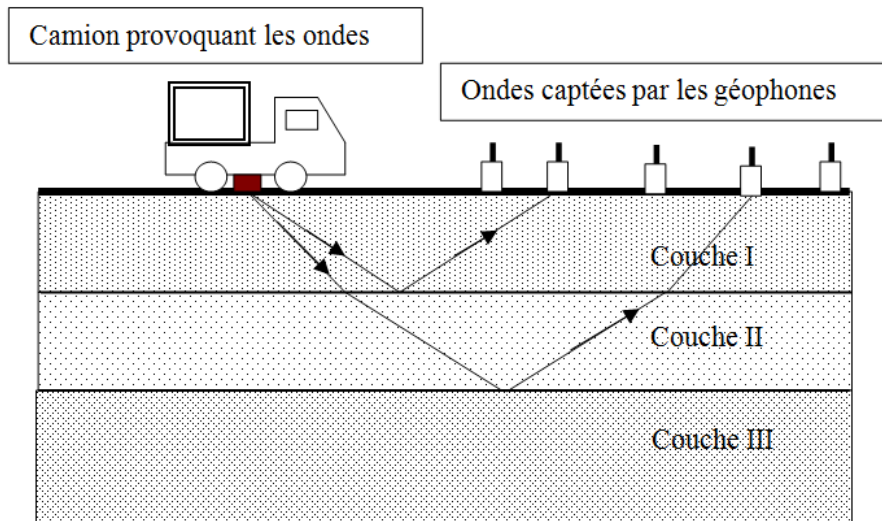


Figure 1.

- **Optique géométrique**

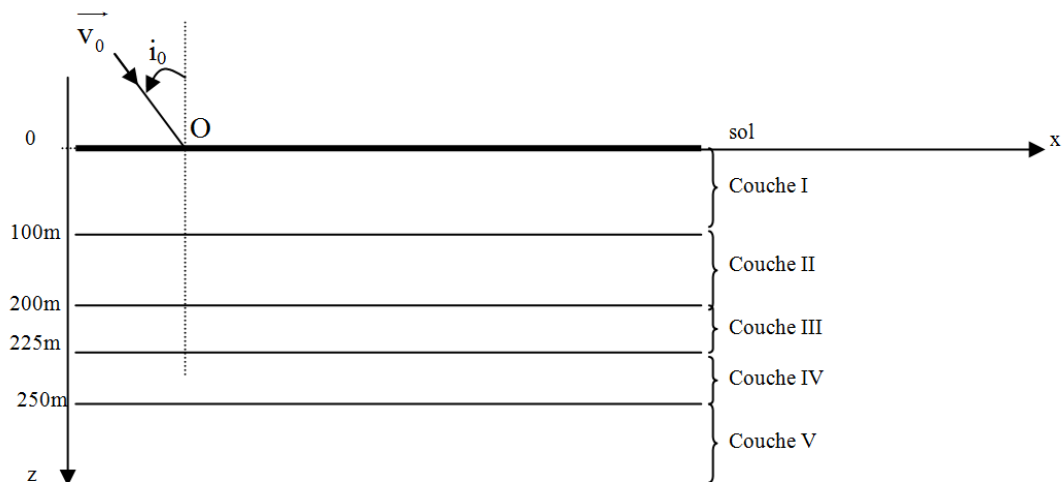
C.1. Rappeler les lois de Snell-Descartes de la réfraction en vous appuyant sur un schéma.

C.2. Pour qu'il y ait réflexion totale, indiquer la condition que doivent vérifier les indices de part et d'autre du dioptre.

C.3. Définir le terme d'angle de réfraction limite.

- **Analogie avec les ondes sismiques provoquées**

Les ondes sismiques obéissent aux mêmes lois que les rayons lumineux en optique géométrique, l'indice de réfraction n étant remplacé par $\frac{1}{v}$ où v est la vitesse des ondes sismiques dans une couche traversée. Considérons un modèle de terrain constitué de couches homogènes et horizontales (Figure ci-dessous.).



Données :

$$v_0 = 2\,000 \text{ m.s}^{-1}$$

En un point quelconque séparant deux couches successives, on note i l'angle d'incidence formé entre la direction de propagation de l'onde sismique et la verticale. On considère que l'émission de l'onde sismique de vitesse initiale v_0 a lieu en surface (point O) et on note i_0 la valeur de i en ce point.

- C.4. Par analogie, avec les lois de Snell-Descartes, donner la relation qui lie v_1 (la vitesse de l'onde dans une couche I) et i_1 (l'angle d'incidence de l'onde dans la couche I) en fonction de v_0 et i_0 .
- C.5. Donner la relation qui lie v_P (la vitesse de l'onde dans une couche P) et i_P (l'angle d'incidence de l'onde dans la couche P) en fonction de v_0 et i_0 sachant que P peut prendre les valeurs I, II, III, IV ou V.
- C.6. On donne sur la figure 2, l'évolution de la vitesse de l'onde sismique en fonction de la profondeur z .

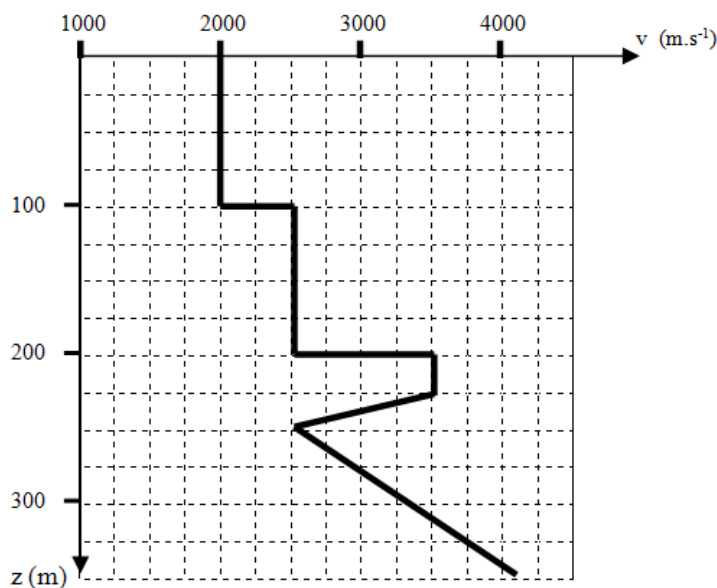


Figure 2.

Lorsqu'une onde atteint sa profondeur maximale, elle se trouve dans le cas d'une réflexion totale. Etablir l'expression de $v(z_{\text{limite}})$ (la vitesse d'une onde sismique qui atteint sa profondeur maximale) en fonction de i_0 et v_0 .

- **Étude d'une onde dont d'angle d'incidence $i_0 = 53,13^\circ$**

- C.7. Déterminer la valeur de $z_{\text{limite}}(53,13^\circ)$ (la profondeur maximale atteinte par l'onde sismique) à l'aide de la figure 2.
- C.8. Déterminer, en détaillant vos calculs, la distance L séparant l'endroit où l'onde sismique rentre dans le sol et l'endroit où elle en ressort. Cette distance est appelée « zone d'ombre ».
- C.9. Compléter **l'annexe 1 (à rendre avec la copie)** en traçant la trajectoire de cette onde.
- C.10. Déterminer, en détaillant vos calculs, la durée mise par l'onde pour ressortir.

D. Des hydrocarbures et de leurs utilisations

Le pétrole est un mélange de nombreux hydrocarbures provenant de la décomposition d'organismes marins vivant il y a plusieurs millions d'années. On distingue trois catégories d'hydrocarbures : les alcanes (18 à 65%), les cycloalcanes (25 à 90%) et des composés aromatiques (jusqu'à 15%).

1. Du méthane au méthanol

Le **document 1** présente deux textes relatifs à la valorisation bio-inspirée du méthanol et à la production de méthanol ainsi que des données.

D.1. Le texte 1 évoque « l'utilisation de complexes bio-inspirés des MMO ». Donner la signification de l'adjectif qualificatif bio-inspiré (ou bio-mimétique).

D.2. Définir les termes "catalyseur" et "enzyme".

Le texte 1 indique que « le méthane est très difficilement oxydable » à 25°C alors que le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $O_{2(g)}/H_{2}O_{(l)}$ est plus élevé que celui du couple $CH_3-OH_{(g)}/CH_{4(g)}$.

D.3. Expliquer pourquoi l'oxydation du méthane $CH_{4(g)}$ par le dioxygène $O_{2(g)}$ n'est pas possible à 25°C. Nommer ce phénomène.

D.4. Proposer comment réaliser l'oxydation du méthane $CH_{4(g)}$ par le dioxygène $O_{2(g)}$ au lycée.

D.5. À partir des textes 1 et 2, dresser un tableau comparatif des deux voies de synthèse du méthanol. Conclure.

Le texte 1 évoque un « complexe dimérique à base de phtalocyanine du fer ». Dans la littérature scientifique, on indique que celui-ci peut conduire à une réaction parasite en catalysant la dismutation de l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$.

D.6. Expliquer pourquoi l'eau oxygénée peut se dismuter.

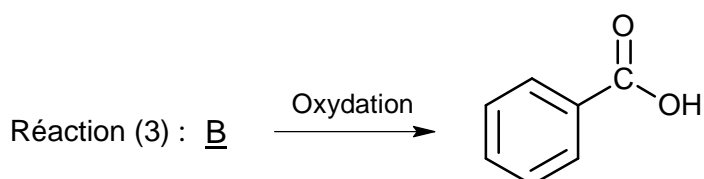
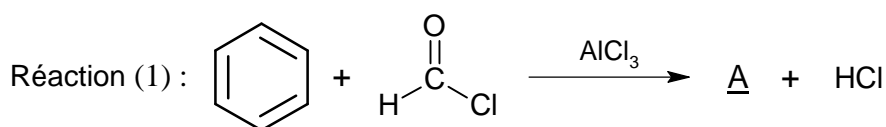
D.7. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes

D.8. En déduire l'équation de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

2. Du benzène à l'acide benzoïque

• Synthèse de l'acide benzoïque

La synthèse de l'acide benzoïque est envisagée à partir des réactions suivantes :



- D.9. Qualifier la réaction chimique correspondant à la réaction (1) en utilisant un ou plusieurs mots de la liste ci-après : addition, élimination, substitution, nucléophile, électrophile, amphipile, hydrogénation, aromatique, aliphatique.
- D.10. Le trichlorure d'aluminium AlCl_3 est un acide de Lewis. Définir un acide de Lewis.
- D.11. Donner le schéma de Lewis du trichlorure d'aluminium AlCl_3 . Préciser la géométrie de cette molécule dans le cadre de la théorie VSEPR.
- D.12. Proposer un mécanisme réactionnel détaillé de la réaction (1).

- **Extraction de l'acide benzoïque**

Le but est de tester et d'améliorer un protocole qui cherche à déterminer la masse d'acide benzoïque contenu dans un cola. Le **document 2** présente le protocole retenu ainsi que les données nécessaires pour cette séance.

Toutes les solutions seront considérées à la température de 25°C.

Dans un bécher, on place un volume $V = 100$ mL de boisson et on laisse sous agitation magnétique pendant une heure afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous.

- D.13. Proposer un autre montage expérimental permettant d'éliminer le dioxyde de carbone dissous. Justifier votre choix.

On ajoute alors environ 100 mL de toluène dans le bécher. On verse ensuite le mélange dans une ampoule à décanter. On élimine la phase aqueuse.

- D.14. Est-il judicieux de procéder à une seule extraction avec 100 mL de toluène ? Expliquer.
- D.15. Donner les consignes de sécurité relatives à la manipulation de l'ampoule à décanter.
- D.16. Représenter l'ampoule à décanter après agitation en précisant et en justifiant la position et la composition de chaque phase.

On ajoute un excès de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans l'ampoule à décanter contenant la phase organique, puis on agite.

- D.17. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde. Expliquer l'intérêt de transformer l'acide benzoïque en ion benzoate.
- D.18. Donner les formules mésomères de l'ion benzoate.

On sépare les deux phases obtenues après l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium. On récupère alors la phase aqueuse contenant les ions benzoate et on ajoute une solution concentrée d'acide chlorhydrique au milieu réactionnel afin de diminuer le pH jusqu'à environ 3.

- D.19. Définir la solubilité s de l'acide benzoïque par une phrase. Traduire cette phrase par une expression littérale.
- D.20. Déterminer, à partir d'un calcul, le pH qui correspond à l'apparition des cristaux d'acide benzoïque. Comparer avec la valeur fournie dans le protocole trouvé sur internet.

On voit alors apparaître des cristaux blancs.

D.21. Vous souhaitez récupérer les cristaux. Comment se nomme l'opération qui permet de séparer les cristaux de la phase liquide ?

D.22. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental, utilisé au lycée, le plus efficace pour récupérer les cristaux.

Expérimentalement, vous récupérez une masse $m_{\text{exp}} = 0,38 \text{ g}$ de cristaux.

- **Détermination de la masse d'acide benzoïque par titrage**

Le protocole du dosage est proposé dans le **document 2**. La courbe de dosage obtenue est donnée dans le **document 3** : le volume à l'équivalence vaut $V_{\text{BE}} = 17,4 \text{ mL}$.

D.23. Expliquer l'allure de la courbe $g = f(V_B)$.

D.24. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

D.25. Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution S_0 préparée.

D.26. En déduire la masse m_0 d'acide benzoïque pur correspondante.

D.27. Pour vous assurer de la répétabilité de la manipulation, vous la recommencez plusieurs fois. Vous obtenez les résultats suivants :

Test	1	2	3	4	5	6	7	8
Masse m_0 d'acide benzoïque (en g)	0,234	0,220	0,276	0,265	0,207	0,291	0,214	0,227

A partir du **document 4**, effectuer un traitement statistique de cette série de mesures et présenter le résultat de la mesure de la masse m_0 pour un intervalle de confiance (ou niveau de confiance) de 95%.

- **Purification et identification de l'acide benzoïque**

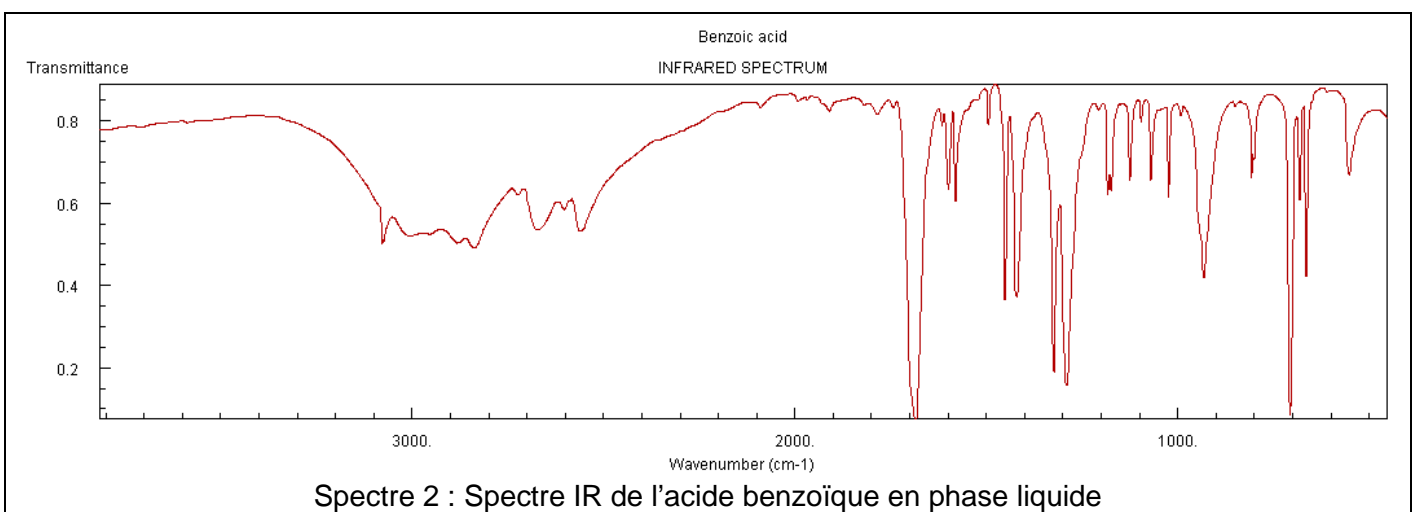
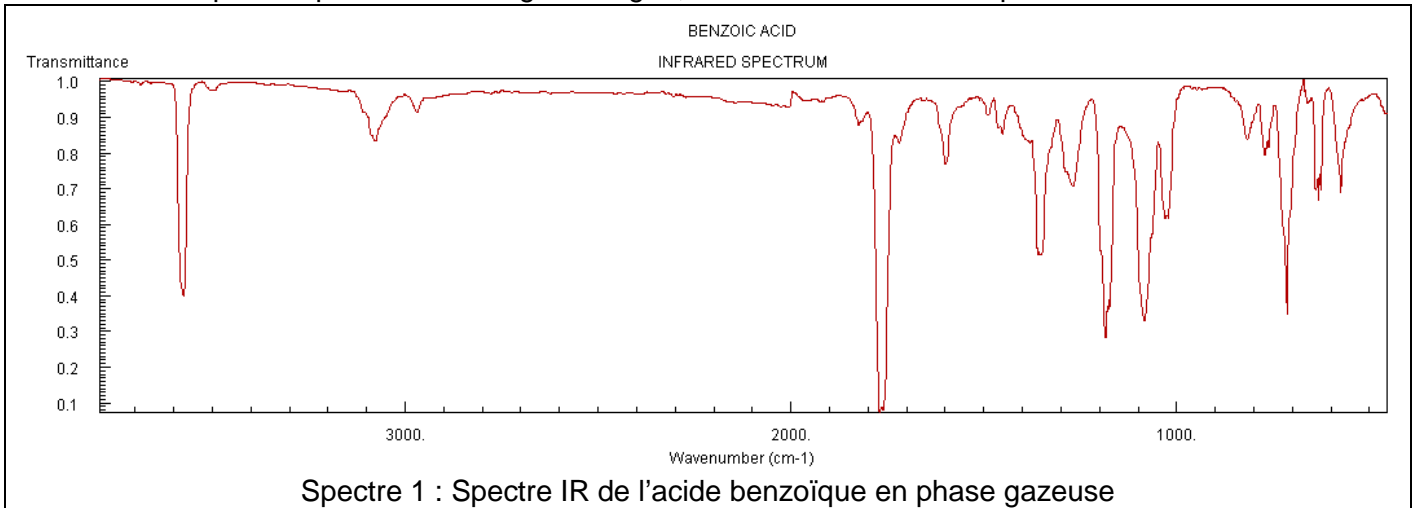
La mesure de la température de fusion des cristaux obtenus conduit à $T_F = 110^\circ\text{C}$. La valeur tabulée de la température de fusion de l'acide benzoïque est de 121°C . Vous décidez de procéder à une recristallisation, dans un mélange eau-éthanol, du produit brut.

D.28. Expliquer précisément le principe et la mise en œuvre expérimentale de la recristallisation.

Vous décidez de réaliser le spectre infrarouge de l'acide benzoïque extrait puis purifié et de le comparer à un spectre infrarouge de référence.

D.29. Le **document 5** donne les valeurs des vibrations d'élongation et des vibrations de déformation en spectroscopie infrarouge. Expliquer avec l'aide de deux schémas légendés les notions de vibrations d'élongation et de vibrations de déformation.

Dans une banque de spectres infrarouges en ligne, vous trouvez les deux spectres ci-dessous :



D.30. Interpréter les principales caractéristiques de ces deux spectres infrarouges.

D.31. Comment expliquer la différence entre ces deux spectres infrarouges de l'acide benzoïque ?

E. Un matériau naturel isolant : la terre cuite

La présence de briques réfractaires (terre cuite) dans des systèmes de chauffage électriques dits à « accumulation » ou à « inertie » est liée à la valeur élevée de la capacité thermique massique de la brique.

Le but de la manipulation est de mesurer la capacité thermique massique C_B d'un fragment de brique.

Pour cela nous disposons du matériel suivant :

- calorimètre à la température initiale $\theta_i = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$
- échantillon de brique porté à $\theta_B = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (renfermé initialement dans une étuve)
- balance électronique
- 1 thermomètre électronique avec sonde
- eau liquide à la température initiale $\theta_i = 19,7 \text{ }^\circ\text{C}$ de masse $m_B = 77,4 \text{ g}$
- béccher 400 mL, éprouvette graduée 250 mL

Notations :

- m_E : masse de l'eau placée dans le calorimètre, initialement à la température ambiante θ_i
- m_B : masse de l'échantillon de brique, porté à la température θ_B
- θ_F : température finale de l'eau du calorimètre
- C_E : capacité thermique massique de l'eau. $C_E = 4\,185 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- C_{cal} : capacité thermique propre du calorimètre estimée à 200 J.K^{-1}

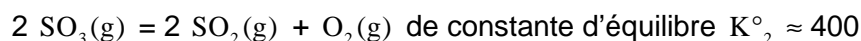
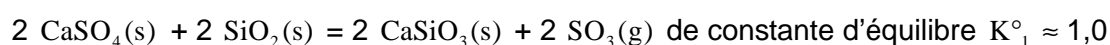
- E.1. Établir un protocole expérimental permettant de réaliser des transferts thermiques dans le but d'obtenir C_B la capacité thermique massique de l'échantillon de brique.
- E.2. En effectuant un bilan des échanges thermiques, établir l'expression de C_B en fonction des grandeurs mises en jeu dans l'expérience.
- E.3. Sachant que la température d'équilibre finale est de $\theta_F = 21,7 \text{ }^\circ\text{C}$, calculer la capacité thermique massique C_B de la brique.

F. Fabrication de l'acide sulfurique à partir de gypse

L'une des voies de synthèse de l'acide sulfurique utilise le gypse (ou sulfate de calcium) de formule CaSO_4 .

• Obtention du dioxyde de soufre

À $1\,440 \text{ K}$, on introduit du sulfate de calcium CaSO_4 et de la silice SiO_2 (dans la réalité du sable) dans un récipient de volume constant, initialement vide. La décomposition thermique du sulfate de calcium s'effectue suivant les équilibres chimiques :



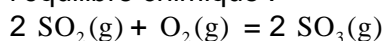
- F.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1° en fonction des activités des différents constituants de la réaction. En déduire la pression partielle du trioxyde de soufre p_{SO_3} à l'équilibre chimique en fonction de la constante d'équilibre K_1° et de la pression standard P° . Faire l'application numérique.
- F.2. Déterminer les pressions partielles de dioxyde de soufre p_{SO_2} et de dioxygène p_{O_2} à l'équilibre chimique en fonction de K_2° , p_{SO_3} et P° . Faire les applications numériques.

• Obtention du trioxyde de soufre par le procédé de contact (ou procédé Bayer)

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 en trioxyde de soufre SO_3 par le dioxygène s'effectue suivant l'équilibre chimique :



L'enthalpie standard de réaction de la réaction est $\Delta_r H^\circ_{(703 \text{ K})} = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Sa constante d'équilibre vaut $K_3^\circ = 8,91 \times 10^4$ à 703 K .

Les industriels travaillent vers 703 K sous une pression totale $P_T = 1 \text{ bar}$ avec un mélange stœchiométrique de dioxyde de soufre et de dioxygène. On note n_0 la quantité de matière de dioxygène introduite à l'état initial et ξ l'avancement de la réaction à une date t .

- F.3. Les élèves confondent assez souvent les notions de mélange équimolaire et de mélange stœchiométrique. Définir ces deux notions. Pourquoi un élève peut-il les confondre ?
- F.4. Pourquoi la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre amorcée à environ 703 K atteint-elle rapidement 873 K ?
- F.5. Prévoir le sens du déplacement de l'équilibre chimique lorsque l'on augmente la température à pression et volume constants.

- **Formation de l'acide sulfurique**

Le trioxyde de soufre SO_3 se dissolvant difficilement dans l'eau, on le dissout dans des solutions d'acide sulfurique concentrées. Cette dissolution conduit alors à des oléums qui peuvent contenir de l'acide disulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

- F.6. Proposer une formule de Lewis pour l'acide disulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

G. Étude d'une pompe à chaleur

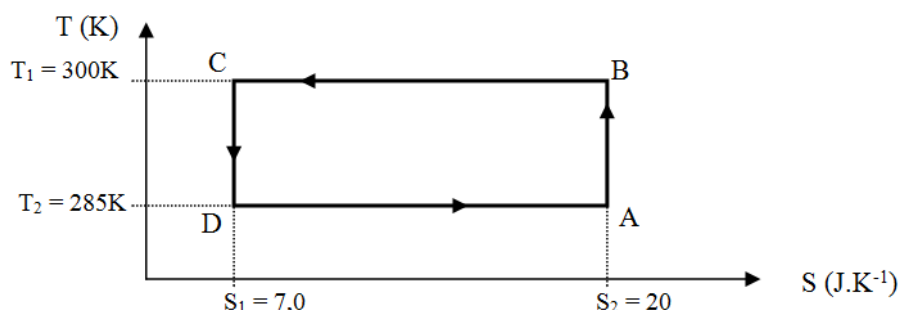
Un particulier cherche un moyen économique pour chauffer sa maison. On lui propose soit d'installer des radiateurs électriques soit d'utiliser une pompe à chaleur.

- **Questions préliminaires**

- G.1. Donner la valeur du rendement d'un radiateur électrique.
- G.2. Expliquer le principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur à l'aide d'un schéma où vous ferez apparaître, entre autres, les sources d'énergie et le sens des échanges énergétiques.
- G.3. Définir l'efficacité thermodynamique d'une pompe à chaleur.
- G.4. Énoncer le premier et le second principe de la thermodynamique.

- **Étude théorique d'une pompe idéale**

Le fluide d'une pompe à chaleur décrit le cycle de transformations réversibles représenté sur la figure 4.



- G.5. Pour chaque transformation, indiquer en justifiant votre réponse, la présence éventuelle et le sens d'échange des transferts thermiques entre le fluide caloporteur et le milieu extérieur.

- G.6. A partir du diagramme précédent, déterminer l'expression de chacun des transferts thermiques échangés avec le milieu extérieur Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} et Q_{DA} pour les différentes transformations du cycle.
- G.7. Déterminer l'expression de l'efficacité thermodynamique e_p de cette pompe à chaleur, dans les conditions de fonctionnement du diagramme, en fonction de T_1 , T_2 , S_1 et S_2 .
- G.8. Calculer e_p .
- G.9. Conclure en comparant ce résultat à celui de la question G.1.

Nom :
(EN MAJUSCULES)
Prénoms :

Date de naissance :

Centre d'épreuve :

Date :

N°ne rien inscrire

ANNEXE A :

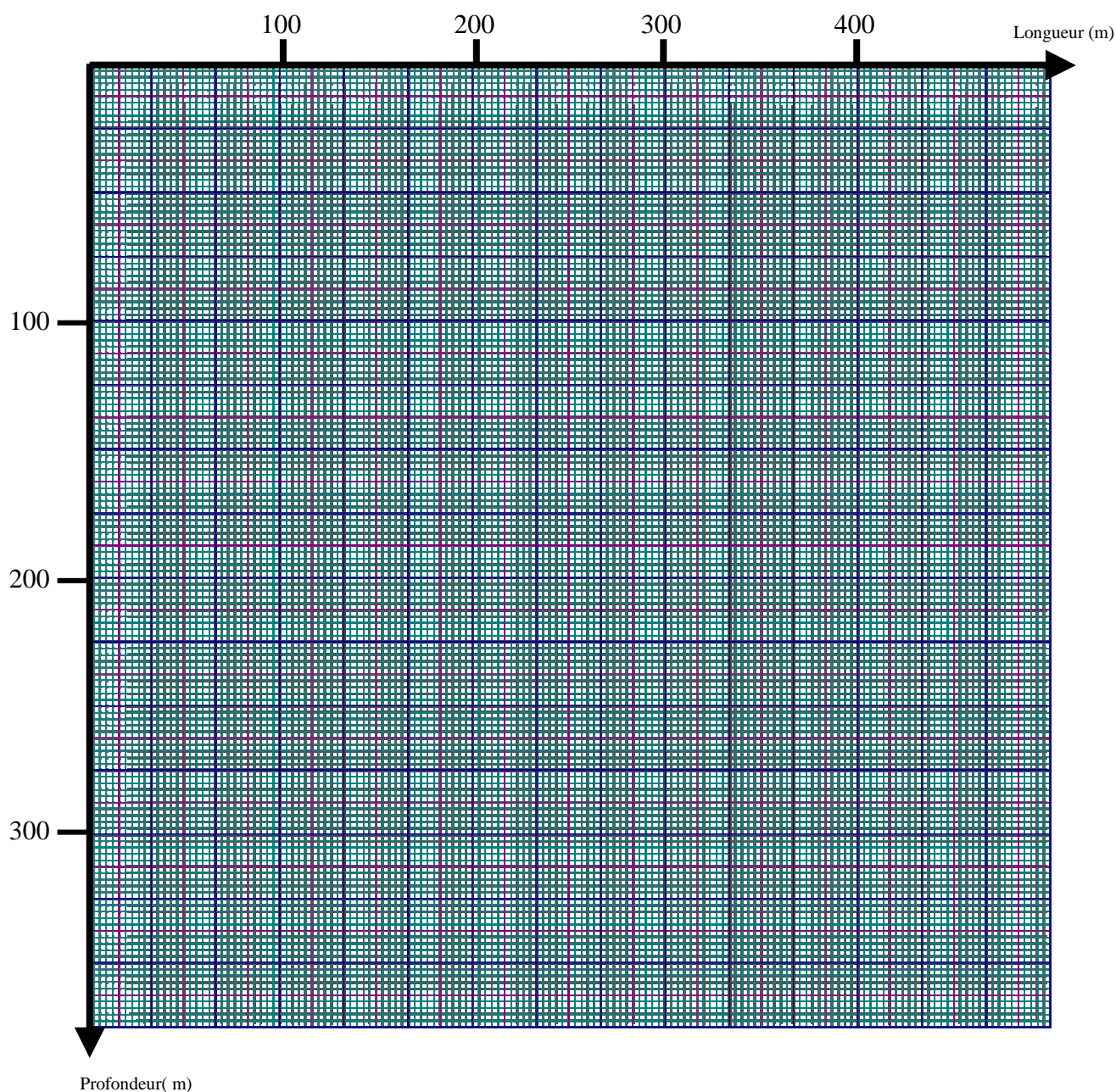
(à compléter et à rendre avec la copie)

N°ne rien inscrire

Si votre copie comporte plusieurs feuilles « Annexe », indiquer dans le cadre ci-contre le n° de la présente feuille « Annexe » suivi du nombre total de feuilles



--	--



Document 1

Texte 1 : vers une valorisation bio-inspirée du méthane ?

Le méthane est très difficilement oxydable. Seules les enzymes naturelles, appelées méthane monoxygénases (MMO), sont capables d'oxyder le méthane dans l'eau et à température ambiante.

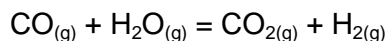
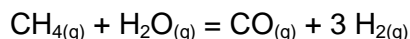
En mai 2008, les chercheurs de Lyon (IRCELYON, CNRS / Université Lyon 1) ont mis au point un nouveau concept : l'utilisation de complexes bio-inspirés des MMO comme catalyseurs de la réaction d'oxydation du méthane. Cette approche s'est avérée très fructueuse car le complexe dimérique à base de phtalocyanine du fer possède des propriétés catalytiques remarquables. Il est en effet capable d'activer l'eau oxygénée (H₂O₂) pour former une espèce oxydante très forte pouvant ensuite réagir avec le méthane. Cette forme oxydante a pu être détectée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques.

Pour la première fois, l'oxydation du méthane en méthanol, formaldéhyde et acide formique à température « ambiante » 25-50°C dans de l'eau a été obtenue. Actuellement, le produit majoritaire de l'oxydation bio-inspirée du méthane est l'acide formique. L'objectif des chimistes serait de s'arrêter au stade méthanol, ce qui constituerait une avancée considérable dans sa production industrielle.

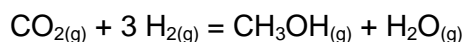
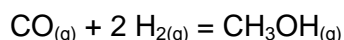
D'après http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/sorokin.htm

Texte 2 : La production industrielle du méthanol

Le méthanol est principalement synthétisé à partir du gaz naturel. Dans un premier temps, le gaz naturel subit un reformage catalytique en présence de vapeur d'eau. Le bilan des transformations est résumé par les deux équilibres suivants qui donnent le gaz de synthèse :



Le gaz de synthèse obtenu possède la composition suivante en volume : H₂ (72%), CO (13%), CO₂ (8%), impuretés (eau, méthane). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur au cuivre.



Le mélange final contient 75% de méthanol et 25% d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle).

D'après www.societechimiquedefrance.fr

Données :

Couples oxydant / réducteur	Potentiels standard d'oxydoréduction E° à 25°C
H ₂ O _{2(aq)} / H ₂ O _(l)	1,77 V
O _{2(g)} / H ₂ O _(l)	1,23 V
O _{2(g)} / H ₂ O _{2(aq)}	0,68 V
CH ₃ -OH _(g) / CH _{4(g)}	0,59 V
CO _{2(g)} / CH _{4(g)}	0,17 V

Document 2

Première partie : Extraction de l'acide benzoïque

Dans un bécher, on place un volume $V = 100$ mL de boisson et on laisse sous agitation magnétique pendant une heure afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous. On ajoute alors environ 100 mL de toluène dans le bécher. On verse ensuite le mélange dans une ampoule à décanter. On élimine la phase aqueuse.

On ajoute un excès de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans l'ampoule à décanter contenant la phase organique, puis on agite.

On sépare les deux phases obtenues après l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium. On récupère alors la phase aqueuse contenant les ions benzoate et on ajoute une solution concentrée d'acide chlorhydrique au milieu réactionnel afin de diminuer le pH jusqu'à environ 3. On voit alors apparaître des cristaux blancs.

Deuxième partie : Détermination de la masse d'acide benzoïque par titrage

On désire connaître la quantité d'acide benzoïque pur C_6H_5COOH présent dans les cristaux récupérés. Après lavage et séchage, on pèse les cristaux. On prépare alors une solution S_0 par dissolution de la totalité des cristaux dans de l'eau distillée afin d'obtenir $V_0 = 250,0$ mL de solution.

On prélève un volume $V_1 = 20,0$ mL de la solution S_0 préparée dans la partie précédente. Ensuite, on effectue un titrage de la solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 1,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ par pH-métrie.

Données à 25°C :

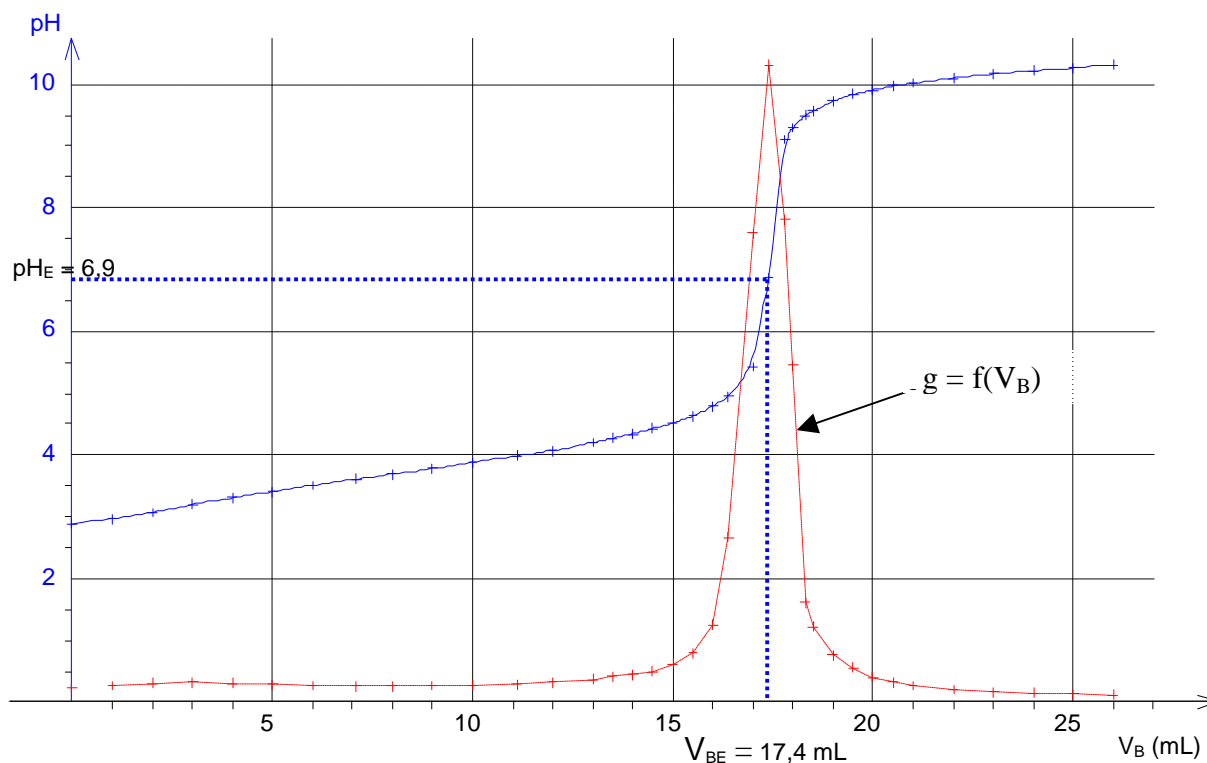
- Pour une grandeur X par définition : $pX = -\log X$
- Solubilité de l'acide benzoïque : $s = 2,67 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- pK_A du couple eau / ion hydroxyde : $pK_A (H_2O / HO^-) = 14,0$
- L'acide benzoïque est un solide blanc à température ordinaire.
- Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122$ g.mol⁻¹
- pK_A du couple acide benzoïque / ion benzoate : $pK_A (C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,19$
- Masses volumiques : $\mu(\text{toluène}) = 0,867$ g.cm⁻³ et $\mu(\text{eau}) = 1,000$ g.cm⁻³.
- Le toluène et l'eau ne sont pas miscibles.

Élément	Symbole	Numéro atomique Z
Aluminium	Al	13
Chlore	Cl	17

Espèce chimique	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Solubilité dans le toluène (g.L ⁻¹)
Acide benzoïque	3,4	110
Ion benzoate	400	Insoluble
Acide phosphorique	Très bonne	Insoluble

Document 3

Titration pH-métrique de la solution S_0 de concentration molaire C_0 par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Document 4

Quelques notions sur les mesures et les incertitudes

Une mesure expérimentale, résultat du mesurage d'une grandeur X , supposée parfaitement définie, devrait toujours être donnée sous la forme : $X = \bar{X} \pm \Delta X$.

On appelle \bar{X} l'estimateur de la grandeur X . Le meilleur estimateur, à partir de n mesures X_1, X_2, \dots, X_n , est la moyenne de ces mesures : $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$

On appelle ΔX l'incertitude absolue sur la mesure de X . L'incertitude absolue sur n mesures est donnée par : $\Delta X = k \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ avec σ l'écart type correspondant à la série de n mesures X_1, X_2, \dots, X_n .

Tableau donnant la valeur de k en fonction du nombre n de mesures pour un intervalle de confiance de 95% :

n	2	3	4	5	6	7	8
k	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37

En pratique, cela signifie que si l'on effectue une mesure de la grandeur X il y a 95 « chances » sur 100 que cette mesure soit dans l'intervalle $[\bar{X} - \Delta X; \bar{X} + \Delta X]$.

Document 5

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétragonal

C_{tre} : C trigonal $>C=$

C_{di} : C digonal $-C\equiv$

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1}) (ou wavenumber en anglais)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C_{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C_{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C_{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C_{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C_{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
$C\equiv C$	Élongation	2100-2260	f
$C\equiv N$ nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable
N=O (de $-NO_2$) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C_{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C_{tet} -H (CH_3)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C_{tet} -O- C_{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C_{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C_{tet} -O- C_{tri} (esters) C_{tri} -O- C_{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C_{tri} -H de $-HC=CH-$ (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C_{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C_{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C_{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C_{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C_{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C_{tet} -I	Élongation	~ 500	F