



SESSION DE 2008

**CAPLP**

**CONCOURS EXTERNE ET CAFEP  
TROISIÈME CONCOURS**

**Section : MATHÉMATIQUES-SCIENCES PHYSIQUES**

**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 4 heures

Calculatrice électronique de poche, y compris 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.

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB :** *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

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

Il est recommandé aux candidats de partager également le temps entre la physique et la chimie.

La composition comporte deux exercices de physique et un exercice de chimie, que les candidats peuvent résoudre dans l'ordre qui leur convient, tout en :

- résolvant chacun des exercices sur une copie séparée ;
- respectant la numérotation de l'énoncé.

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

**Les correcteurs tiennent le plus grand compte des qualités de soin et de présentation.**

## PLAN DU SUJET

EXERCICE I - THERMODYNAMIQUE

EXERCICE II - ACOUSTIQUE.

EXERCICE III - CHIMIE

## exercice I : THERMODYNAMIQUE

### **GÉOTHERMIE DE SURFACE OU GÉOTHERMIE « TRÈS BASSE ÉNERGIE »**

L'énoncé de cette épreuve propose de parcourir au travers du thème de la géothermie quelques domaines de la physique comme la diffusion de la chaleur ou encore la thermodynamique, couverts par les programmes de lycée, classes post baccalauréats comprises.

La **géothermie** au sens strict est l'utilisation de l'énergie thermique des couches profondes de l'écorce terrestre. Chaque fois que l'on descend de 100 m sous terre, on gagne 2 à 3°C en moyenne. Cette chaleur se dirige vers la surface et réchauffe les nappes phréatiques souterraines.

Les "zones à fort gradient géothermiques" sont des zones où la chaleur du centre de la terre remonte assez près de la surface, ce qui permet d'accéder à de l'eau chaude ou de la vapeur avec un forage de quelques dizaines ou quelques centaines de mètres. En dehors de ces zones remarquables (bassin parisien notamment), la chaleur des premières dizaines de mètres du sol n'est pas due à la chaleur profonde de la terre, mais au rayonnement solaire.

Plus largement, on appelle géothermie le **captage de la chaleur emmagasinée dans le sol à faible profondeur**.

Selon le niveau de profondeur, on distingue différents types de géothermie auxquels correspondent différents usages :

Type de géothermie	Caractéristiques du « réservoir » de chaleur	Utilisations
Géothermie de surface	Sol entre 10 et 15 °C (le sol est principalement chauffé par le soleil)	Chauffage et rafraîchissement de locaux avec pompe à chaleur
Très basse énergie	Nappe à moins de 100 m Température < à 30°C	Chauffage et rafraîchissement de locaux avec pompe à chaleur
Basse énergie	30°C < Température < 150°C	Chauffage urbain, utilisations industrielles, thermalisme, balnéothérapie
Moyenne et Haute énergie	180°C < Température < 350°C	Production d'électricité
Géothermie profonde	Roches chaudes sèches à plus de 3 000 m de profondeur	Au stade de la recherche, pour l'électricité ou le chauffage

Le sujet se limite à la géothermie de surface ou de très basse énergie, utilisable uniquement pour un usage non industriel dans le domaine du chauffage et du rafraîchissement de locaux.

*L'objectif de la première partie est de modéliser l'évolution de la température du sol de l'écorce terrestre en fonction de la profondeur et du temps.*

*L'objectif de la seconde partie est d'analyser le fonctionnement d'une pompe à chaleur afin de calculer la rentabilité de la géothermie très basse énergie associée à une pompe à chaleur, appelée également «chauffage solaire différé utilisant l'électricité»..*

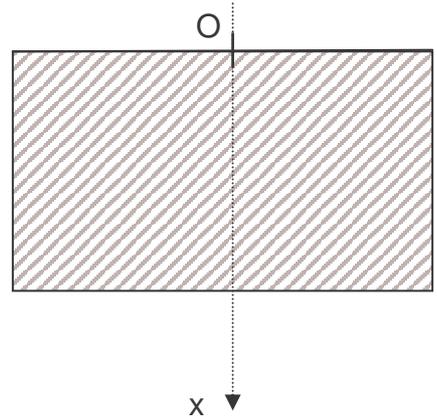
## PARTIE 1 : DIFFUSION DE LA CHALEUR

### 1. Répercussion en profondeur des variations de température annuelles au niveau du sol

Dans cette partie, on assimilera l'écorce terrestre, localement, à un demi-plan positif infini situé du côté des  $x$  positifs.

On considère le sol de masse volumique  $\mu$  constante, de chaleur massique  $c$  et de conductibilité thermique  $K$ .

On appelle  $\theta(x,t)$  la répartition de température en régime permanent en fonction de la profondeur  $x$  et du temps  $t$ .



La loi régissant l'équation de propagation de la chaleur est :

$$-K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

1.1. Quel nom porte cette loi régissant l'équation de propagation de la chaleur ?

1.2. On cherche une solution à cette équation de la forme suivante :

$$\theta(x,t) = \theta_0 - \theta_1 \cdot e^{-\frac{x}{\delta}} \cos\left(\omega t - \frac{x}{\delta}\right) \quad \text{où } \delta \text{ est une constante réelle positive.}$$

On pourra utiliser la notation complexe :

$$\bar{\theta}(x,t) = \theta_0 - \theta_1 \cdot e^{\left(-\frac{x}{\delta}\right) + j\left(\omega t - \frac{x}{\delta}\right)} \quad \text{où } j \text{ représente le nombre complexe défini par } j^2 = -1.$$

1.2.1. Montrer que  $\theta(x,t) = \text{Re}(\bar{\theta}(x,t))$ .

1.2.2. Montrer que  $\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} = \omega(\bar{\theta} - \theta_0)$  puis que  $\frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial x^2} = \frac{(1+j)^2}{\delta^2} (\bar{\theta} - \theta_0)$ .

1.2.3. En déduire l'égalité suivante sur  $\bar{\theta}$ , notée (2) :

$$-K \frac{|1+j|^2}{\delta^2} \bar{\theta} + \mu c \omega \bar{\theta} = 0 \quad (2) \quad \text{où } |1+j| \text{ représente le module du complexe } (1+j).$$

1.2.4. En déduire que  $\bar{\theta}$  est solution de l'équation de propagation (1) si et seulement si

$$\delta^2 = \frac{2K}{\mu c \omega}.$$

### 1.3. Epaisseur de peau :

1.3.1. En procédant à une étude dimensionnelle, montrer que  $\delta$  a la dimension d'une distance. En fait,  $\delta$  est appelée épaisseur de peau.

1.3.2. Calculer  $\delta$ .

### 1.4. Application :

On s'intéresse aux variations annuelles de température en considérant que :

- la température minimale vaut  $\theta_m = -10^\circ\text{C}$  (aux environs du 1<sup>er</sup> janvier) ;
- la température maximale vaut  $\theta_M = 30^\circ\text{C}$  (aux environs du 1<sup>er</sup> juillet).

On donne  $\mu = 3,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;  $c = 515 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $K = 1,00 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

1.4.1. Calculer la période  $T$ , puis la pulsation  $\omega$ .

1.4.2. Montrer que  $\theta_0 = \frac{(\theta_m + \theta_M)}{2}$  et  $\theta_1 = \frac{(\theta_M - \theta_m)}{2}$ , puis calculer ces valeurs.

1.4.3. Pour quelle date, notée  $t_0$ , la température est-elle minimale à une profondeur de 2 m ? Calculer cette valeur minimale.

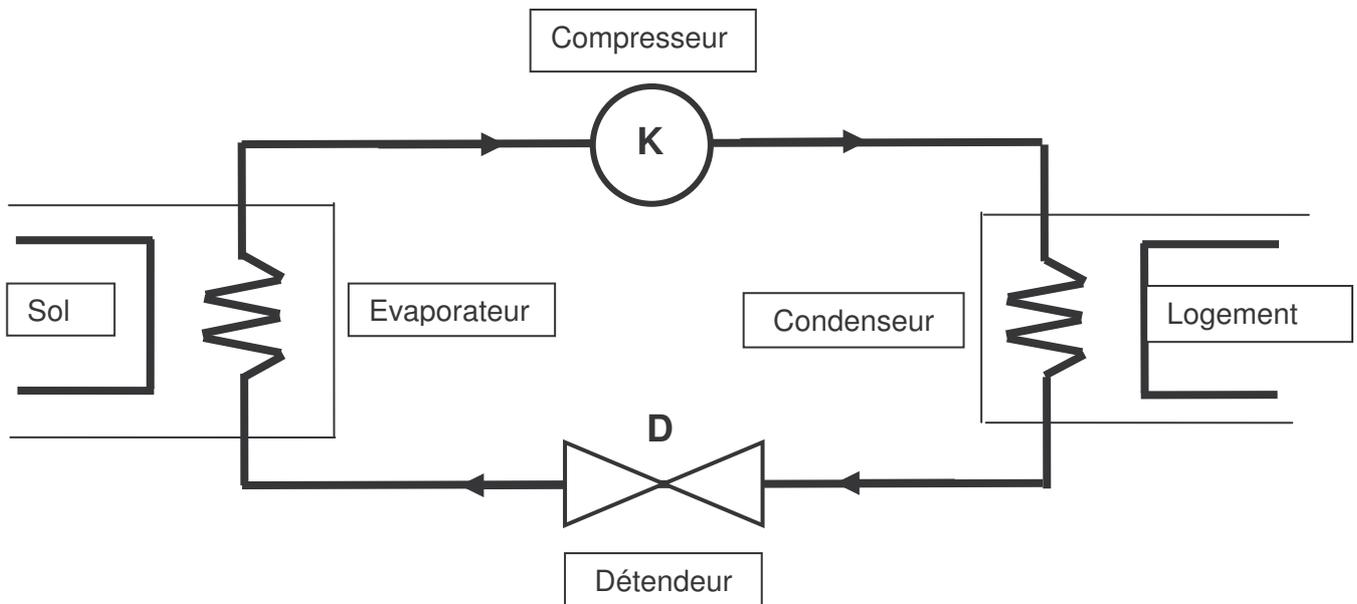
1.4.4. Tracer la courbe donnant  $\theta(x, t_1)$  pour une date  $t_1$  correspondant au 1<sup>er</sup> Mars.

## **PARTIE 2 : ETUDE D'UNE POMPE A CHALEUR**

Récupérer l'énergie que nous fournit notre environnement pour l'utiliser pour le chauffage est possible grâce aux pompes à chaleur (PAC).

La pompe géothermique est une machine thermodynamique constituée d'un circuit fermé et étanche dans lequel circule un fluide frigorigène qui subit un changement d'état.

Schéma de principe de la pompe à chaleur.



1. Evaporateur : Au contact de la chaleur puisée dans le sous-sol, le fluide frigorigène, liquide, se transforme en vapeur.
2. Compresseur : Cette vapeur est portée à haute pression.
3. Condenseur : La vapeur transmet sa chaleur au circuit de chauffage du logement. Le fluide frigorigène, toujours comprimé, redevient liquide.
4. Détendeur : La pression du fluide frigorigène est réduite. Il est prêt à une nouvelle absorption de la chaleur provenant du sous-sol.

### **2.1. Analyse du principe de fonctionnement de la pompe à chaleur.**

- 2.1.1. Comment s'effectue le transfert de chaleur entre deux corps ?
- 2.1.2. Citer deux modes de propagation de la chaleur.
- 2.1.3. Indiquez deux effets possibles de la chaleur.
- 2.1.4. Nommez le changement d'état subit par le fluide dans le condenseur.
- 2.1.5. Identifiez les sources chaude et froide dans le fonctionnement de la pompe à chaleur.
- 2.1.6. Où la pression est-elle la plus basse ? Où est-elle la plus élevée ?

## 2.2. Détermination de l'efficacité de la pompe à chaleur.

La pompe à chaleur fonctionne donc entre deux sources. Le fluide frigorigène utilisé dans le circuit fermé sera assimilé à un gaz parfait de capacité thermique molaire  $C_p = 29,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Le rapport des capacités thermiques molaires à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_v$  est appelé  $\gamma$  et vaut 1,4.

Le fluide frigorigène de la pompe à chaleur décrit le cycle de transformations réversibles suivant :

- Dans le compresseur : compression adiabatique  
La pression passe de  $p_1 = 10^5 \text{ Pa}$  à  $p_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
La température passe de  $T_1 = 310 \text{ K}$  à  $T_2$ .
- Dans le condenseur : refroidissement isobare  
La température passe de  $T_2$  à  $T_3 = 330 \text{ K}$ .
- Dans le détendeur : détente adiabatique  
La pression passe de  $p_3 = p_2$  à  $p_4 = p_1$   
La température passe de  $T_3$  à  $T_4 = 271 \text{ K}$ .
- Dans l'évaporateur : échauffement isobare jusqu'à la température  $T_1$ .

2.2.1. Représenter l'allure du cycle décrit par le fluide sur un diagramme de Clapeyron ( $p$ ,  $V$ ). Indiquer par des flèches les sens des transformations.

2.2.2. Définir une transformation adiabatique.

2.2.3. On donne l'expression de la quantité de chaleur  $\delta Q$  échangée avec l'extérieur par  $n$  moles de gaz parfait, au cours d'une transformation quasi-statique élémentaire quelconque :

$$\delta Q = \frac{1}{\gamma - 1} (\gamma \cdot P \cdot dV + V \cdot dP)$$

Retrouver l'expression de la loi de Laplace :  $P V^\gamma = \text{Cte}$  dans le cas d'une transformation adiabatique quasi-statique (on supposera  $\gamma$  indépendant de la température).

2.2.4. Montrer que  $T_2 = 378 \text{ K}$ .

2.2.5. Calculer les quantités de chaleur échangées par une mole de fluide frigorigène au cours de chacune des quatre transformations. On notera  $Q_c$  la quantité de chaleur échangée avec la source chaude,  $Q_f$  la quantité de chaleur échangée avec la source froide.

2.2.6. Quelle est la variation de l'énergie interne du fluide qui décrit un cycle ? Énoncer le premier principe de la thermodynamique pour un cycle.

2.2.7. En déduire le travail  $W$  reçu par une mole de fluide au cours d'un cycle.

2.2.8. L'efficacité  $e$  de la pompe à chaleur est le rapport de la quantité de chaleur recherchée par l'emploi de la pompe à chaleur au cours d'un cycle du fluide au travail reçu par le fluide au cours de ce même cycle.

2.2.8.1. Dans le cas de la pompe à chaleur, quelle est la quantité de chaleur recherchée ?

2.2.8.2. Donner l'expression de l'efficacité  $e$ .

2.2.8.3. Calculer  $e$ .

2.2.8.4. Proposer une signification de cette valeur.

### 2.3. Calcul de la résistance thermique d'un matériau.

Afin de limiter les pertes énergétiques, il est nécessaire de s'assurer que le logement bénéficie d'une bonne isolation.

Dans le cas d'un matériau homogène et isotrope, sans perte thermique à la surface du matériau, la quantité de chaleur transmise par conduction thermique à travers une paroi d'épaisseur  $l$  pendant une durée  $\Delta t$  est :

$$Q = \frac{\lambda S \Delta\theta \Delta t}{l} \text{ avec :}$$

$\lambda$  : coefficient de conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ ) ;

$S$  : section de la surface d'échange ( $\text{m}^2$ ) ;

$\Delta\theta$  : variation de la température ( $\text{°C}$ ).

2.3.1. Donner l'expression et l'unité du flux thermique  $\phi$  en fonction de  $\lambda$ ,  $S$ ,  $\Delta\theta$ ,  $l$ .

2.3.2. Une autre expression du flux thermique est  $\phi = \frac{S \Delta\theta}{R}$ , avec  $R$  la résistance thermique.

Donner l'expression et l'unité de la résistance thermique d'un matériau.

2.3.3. Calculer la résistance thermique d'un mur en béton armé d'épaisseur 15 cm, de surface  $17 \text{ m}^2$ , de température superficielle intérieure  $20 \text{ °C}$  et de température extérieure  $-4 \text{ °C}$ .

On prendra  $\lambda = 1,75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  comme coefficient de conductivité thermique du béton.

2.3.4. Pour renforcer l'isolation thermique de ce mur, deux solutions sont envisagées :

- soit ajouter une plaque de plâtre de 13 mm d'épaisseur et de conductivité égale à  $0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ , accolée à une plaque de polystyrène de 70 mm d'épaisseur et de conductivité  $0,037 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  ;
- soit ajouter une cloison en briques d'épaisseur 50 mm et de conductivité  $1,15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  séparée du mur par une couche d'air de 20 mm d'épaisseur de conductivité  $0,023 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ .

Sachant que la résistance thermique d'une paroi est la somme des résistances thermiques de différentes couches qui la constituent, déterminer la solution qui représente la meilleure isolation.

## II - ACOUSTIQUE.

Dans cette partie, on s'intéressera tout d'abord à la production d'un son, puis à sa propagation. Puis on étudiera le son émis par une pompe à chaleur en fonctionnement. Enfin, la dernière question sera consacrée à la perception d'un son.

Données concernant l'air pour la partie acoustique :

$$\gamma = 1,4 ; \quad R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \quad M = 29 \text{ g mol}^{-1}; \quad c = 340 \text{ m.s}^{-1}.$$

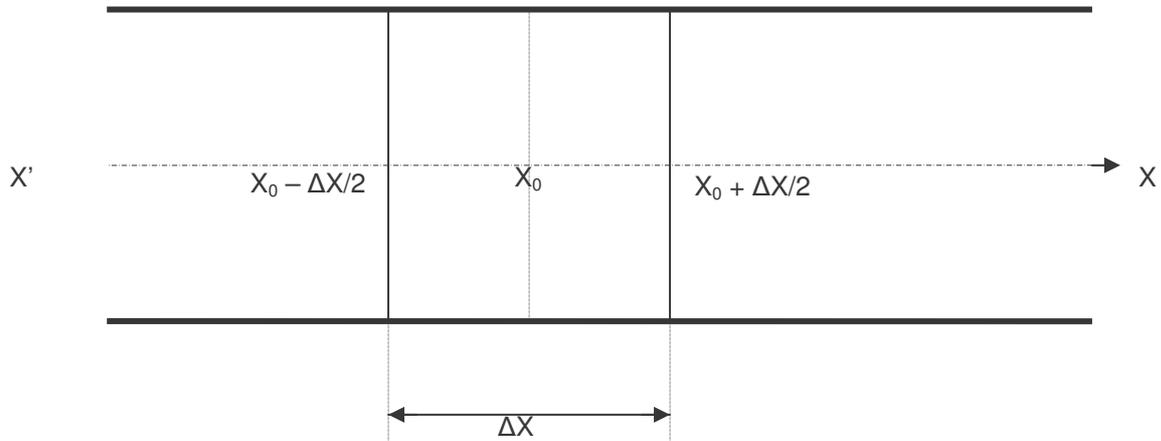
### 1. Production d'un son.

- 1.1. Indiquer la différence entre « bruit » et « son musical ».
- 1.2. Citer deux sources émettrices de sons musicaux.
- 1.3. Citer deux sources émettrices de bruits ou sons non musicaux.
- 1.4. Les trois qualités physiologiques des sons musicaux sont la hauteur, l'intensité et le timbre. Préciser ce que chacune de ces qualités permet de distinguer et indiquer ce qui la caractérise.
- 1.5. Dans le cas d'un son complexe, définir le « fondamental » et les « harmoniques ».
- 1.6. Définir un « son simple » ou « son pur » ? Préciser la nature de la vibration.

### 2. Propagation d'un son.

- 2.1. Décrire une expérience simple permettant de mettre en évidence la nécessité d'un milieu matériel pour qu'un son puisse se propager.
- 2.2. On considère un tube cylindrique rectiligne contenant de l'air, à l'entrée duquel on place une lame vibrante émettant un son. Réaliser un (ou plusieurs) schéma(s) et expliquer comment se propage le son dans le tube en précisant la grandeur physique qui le permet .
- 2.3. Une onde sonore est caractérisée par deux périodicités. Nommer et expliquer ces deux périodicités.
- 2.4. Définir la longueur d'onde  $\lambda$  d'une onde sonore à partir de l'expression de la vibration en un point de l'espace.
- 2.5. Donner l'expression de la célérité  $c$  d'une onde.
- 2.6. Proposer un montage expérimental permettant de déterminer la célérité d'une onde sonore. Détailler le principe de la manipulation proposée.
- 2.7. *Application numérique* : un son de fréquence 2 000 Hz se propage dans l'air ; calculer la période  $T$  de l'onde et sa longueur d'onde  $\lambda$ .

2.8. Dans cette question, on se limite au cas particulier des ondes acoustiques planes se propageant dans un milieu homogène et compressible suivant une direction  $x'$   $x$ . Pour cela, on étudie les variations de volume et de pression d'un gaz emprisonné dans un tuyau droit de section  $S$  lorsqu'une onde acoustique se propage dans le tuyau. Dans l'étude suivante, on considère « une tranche de gaz » centrée au point  $x_0$ .



Un gaz parfait obéit pour une mole à l'équation d'état  $PV = RT$ , avec :

$R$  : constante des gaz parfaits et  $T$  : température absolue.

La propagation des ondes sonores dans les gaz est en général un processus adiabatique. Dans ces conditions on peut écrire :  $PV^\gamma = \text{Cte.}$  (3),  $\gamma$  étant le rapport de la chaleur massique à pression constante sur la chaleur massique à volume constant.

*Dans cette partie, on appliquera la théorie des gaz parfaits à la tranche de gaz considérée. La température absolue à l'équilibre sera notée  $T_0$ , et la pression à l'équilibre sera notée  $P_0$ .*

2.8.1. Écrire la différentielle logarithmique de l'équation (3) et exprimer, en fonction de  $\gamma$  et  $P_0$ ,

le coefficient de compressibilité  $\chi$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) défini par :  $\chi = \frac{1}{P} \cdot \frac{\Delta V}{V_0}$

2.8.2. La réponse à la question précédente permet d'exprimer la vitesse  $v$  du son dans un gaz parfait par :  $v = \sqrt{\frac{\gamma \cdot P_0}{\rho_0}}$ , lorsque  $\rho_0$  est la masse volumique du gaz. Exprimer alors  $v$  en fonction de  $\gamma$ ,  $R$ ,  $T_0$  et  $M$  ( $M$  étant la masse molaire du gaz).

2.8.3. Application numérique : calculer la vitesse du son dans l'air à la température de  $20^\circ\text{C}$ .

### 3. Réception d'un son.

L'objectif de cette partie est d'étudier le son émis par une pompe à chaleur en fonctionnement. On supposera que le son émis se propage dans toutes les directions de l'espace.

3.1. Soit S une source, considérée comme ponctuelle, qui émet un son.

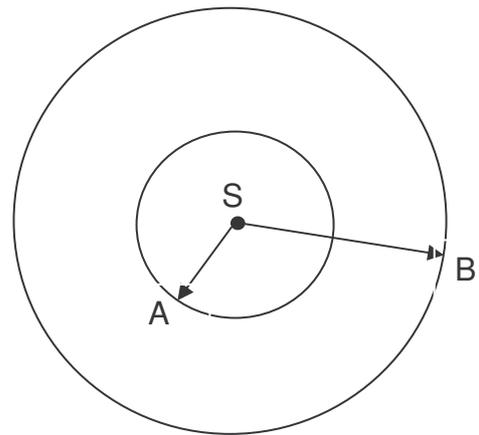
On appelle « puissance acoustique » la puissance  $P$  (en watt) rayonnée dans l'air par la source S sous forme d'une onde sonore. L'air étant assimilé à un milieu élastique homogène et isotrope, les surfaces d'onde sont donc des sphères concentriques de centre S.

On appelle « intensité acoustique », notée  $I$  et exprimée en watt/mètre carré, la puissance acoustique qui traverse une unité de surface.

On considère deux surfaces d'onde de rayons respectifs  $r_1$  et  $r_2$  avec  $r_1 < r_2$ .

Exprimer, en fonction de  $r_1$  et  $r_2$ ,

le rapport  $I_A/I_B$  des intensités acoustiques  $I_A$  en A (sur la surface d'onde de rayon  $r_1$ ) et  $I_B$  en B (sur la surface d'onde de rayon  $r_2$ ).



3.2. A une distance  $d_1 = 2\text{m}$  d'une pompe à chaleur (source émettrice d'un son), l'intensité acoustique est  $I_1 = 10^{-4} \text{ W.m}^{-2}$ . Calculer l'intensité acoustique  $I_2$  à une distance  $d_2 = 10\text{m}$  de cette même pompe.

3.3. En déduire le niveau d'intensité acoustique  $L$  à cette distance de 10 m.

On prend  $10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$  comme valeur de l'intensité acoustique audible de référence  $I_0$ .

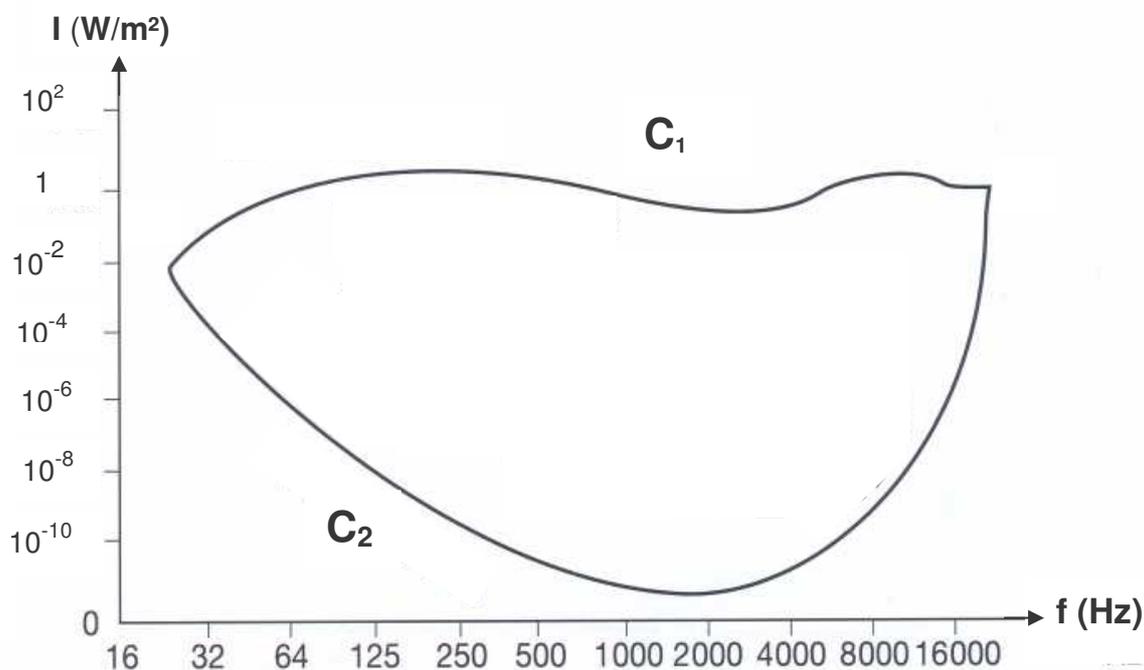
3.4. Nommer l'appareil qui permet de mesurer le niveau d'intensité acoustique.

3.5. On souhaite que le niveau d'intensité acoustique ne dépasse pas 30 dB à 10m de la source. Quelle doit être la puissance acoustique maximale  $P_M$  du son émis par la pompe ?

## 4. Perception d'un son

4.1. Chez l'homme, l'oreille est l'organe de perception des sons.

Le diagramme ci-dessous donne les variations de l'intensité acoustique  $I$  (en  $\text{W/m}^2$ ) en fonction de la fréquence  $f$  (en Hz) des sons perçus ; ces courbes définissent le champ auditif humain .



Le champ auditif humain

A partir du diagramme donné :

- 4.1.1. Situer, sur un axe gradué de façon logarithmique en fréquence, les zones correspondant aux infrasons, aux ultrasons et au domaine de l'audibilité.
- 4.1.2. Pour le domaine de l'audibilité, situer les zones correspondant aux sons aigus, aux sons médium et aux sons graves.
- 4.1.3. Préciser à quoi correspondent les courbes  $C_1$  et  $C_2$  .
- 4.1.4. Quels noms portent ces courbes ?

4.2. La valeur communément prise pour intensité acoustique de référence  $I_0$  est  $10^{-12} \text{ W.m}^{-2}$ .

4.2.1. Préciser à quoi correspond cette valeur et, à partir du diagramme précédent, pourquoi elle a été retenue.

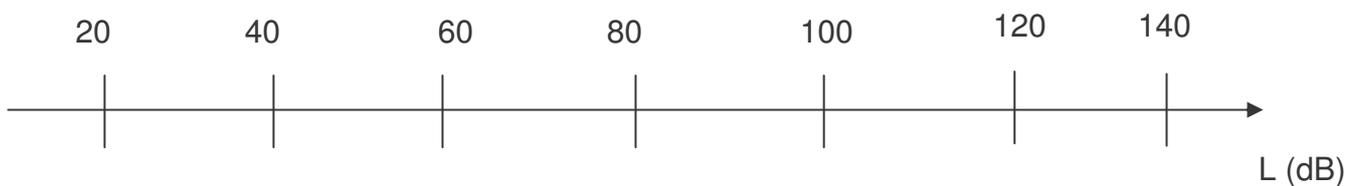
4.2.2. Si on se situe uniquement dans la zone de sons graves, cette valeur retenue pour  $I_0$  est-elle encore justifiée ? Pourquoi ?

4.3. On assimile l'oreille humaine à une surface d'aire  $S = 0,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ .

Calculer l'énergie reçue par cette oreille en une journée si le niveau d'intensité acoustique est constant et égal à 30 dB.

4.4. Indiquer la forme des pavillons des appareils « porte-voix » et « sonotone ». Préciser pour quelle raison ces appareils ont leur efficacité.

4.5. Reproduire l'axe gradué ci-dessous en associant aux « bruits » de la liste suivante les valeurs des niveaux d'intensité acoustique indiqués : machines rotatives d'outillage - campagne paisible - passage d'un train en gare - petit bureau calme - marteau piqueur - conversation animée – avion au décollage.



### III - CHIMIE

Les biocarburants sont des combustibles obtenus à partir de cultures de plantes pouvant fournir de l'huile. On peut utiliser « l'huile pure », après filtration, comme carburant, mais ce dernier produit, après combustion, de l'acroléine, molécule cancérigène. Pour éviter cela, à partir des triglycérides, on utilise une réaction de transestérification pour produire l'EMHV (ester méthylique d'huile végétale).

#### Données pour la partie chimie :

$$pK_{A1} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$pK_{A2} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Numéro atomique du soufre :  $Z = 16$

Potentiels redox :

$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$$

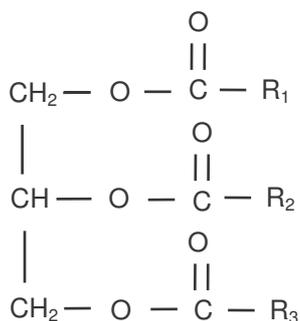
$$E^\circ (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = - 1,66 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = - 0,13 \text{ V}$$

1. Soit le triglycéride suivant  
où  $R_1$  est l'acide palmitoléique,  $R_2$  l'acide oléique et  $R_3$  l'acide linoléique :



- 1.1. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.
- 1.2. Combien de stéréoisomères de configuration présente cette molécule ?
- 1.3. Deux énantiomères, issues de la même molécule, ont-ils :
  - 1.3.1. les mêmes propriétés physiques ?
  - 1.3.2. les mêmes propriétés chimiques ?
  - 1.3.3. les mêmes propriétés biologiques ?

- 1.4. Un acide gras, comme l'acide oléique ( $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ ), est présent en quantité importante dans les plantes oléagineuses.
- 1.4.1. Représenter sa configuration Z.
- 1.4.2. Donner la nomenclature de cette molécule, sachant qu'un alcane constitué d'une chaîne linéaire de 18 C est un octadécane (Z).
- 1.4.3. Justifier que deux isomères de configurations (Z et E) sont appelés diastéréoisomères.
- 1.4.4. Expliquer pourquoi la liaison  $\pi$  empêche la libre rotation de la liaison C=C.

2. La transestérification correspond à la réaction chimique suivante :



2.1. Ecrire l'équation de transestérification entre l'ester 1 noté  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1$  et l'alcool, noté  $\text{R}'\text{OH}$ , en milieu acide, en y indiquant les sites réactifs, les différentes étapes ainsi que les mécanismes réactionnels.

2.2. Comment déplacer l'équilibre, pour obtenir majoritairement l'ester 2 ?

2.3. La transestérification de triglycérides donne du glycérol  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$  et des esters méthyliques.

2.3.1. Le glycérol est-il soluble dans l'eau ? Justifier.

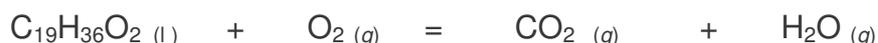
2.3.2. Pour une même quantité de matière, expliquer pourquoi l'eau à l'état solide occupe un volume plus important que l'eau à l'état liquide.

2.3.3. La molécule d'eau est-elle polaire ? Justifier.

3. A une température de 298 K on a :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 (\text{ester méthylique}) &= 146 \text{ MJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) &= -394 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{C}_8\text{H}_{18}) &= -208 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{O}_2) &= 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{combustion}}^0 (\text{gasole}) &= 43 \text{ MJ/mol} \end{aligned}$$

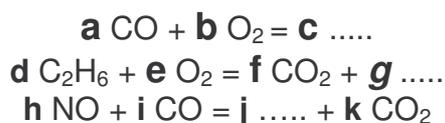
3.1. Equilibrer l'équation de la réaction suivante :



3.2. Calculer l'enthalpie de combustion de l'ester méthylique de l'acide oléique ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 (\text{l})$ ).

3.3. Comparer  $\Delta H_{\text{combustion}}^0 (\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 (\text{l}))$  et  $\Delta H_{\text{combustion}}^0 (\text{gasole})$  et conclure sur l'efficacité de la combustion de l'ester méthylique de l'acide oléique par rapport au gasoil.

4. Lorsque l'on analyse les gaz d'échappement d'un véhicule, on trouve aussi des traces de CO, d'hydrocarbures, de NO<sub>x</sub>.
- 4.1. Expliquer la provenance de l'oxyde de carbone et des oxydes d'azote.
- 4.2. Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote N dans chacune des molécules suivantes :  
N<sub>2</sub>O, NO et NO<sub>2</sub>.
- 4.3. Pour diminuer l'émission de ces molécules nocives, l'utilisation du pot catalytique dans les véhicules est obligatoire.
- 4.3.1. Quel est l'effet d'un catalyseur sur une réaction chimique ? Justifier. Le candidat pourra dresser, s'il le souhaite, un diagramme énergétique.
- 4.3.2. S'agit-il d'une catalyse homogène ou hétérogène? Justifier.
- 4.3.3. Un catalyseur peut-il rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible ?
- 4.4. Ecrire, compléter et équilibrer les réactions d'oxydoréduction qui se passent à l'intérieur du pot catalytique. (*a, b, c, d, e, f, g, h, i, j et k sont des nombres réels et les pointillés représentent des réactifs ou des produits de réaction*)



- 4.5. Identifier et indiquer, pour chaque réaction, l'oxydant et le réducteur.
5. Il reste un inconvénient majeur pour l'environnement : le fort taux d'émission de CO<sub>2</sub>.
- 5.1. Pourquoi l'émission de CO<sub>2</sub> est-elle néfaste pour l'environnement ?
- 5.2. Justifier en quoi l'utilisation de plantes peut pallier cette émission de CO<sub>2</sub>.
- 5.3. En classe, comment caractériser la présence de ce gaz lors d'une réaction chimique ?
- 5.4. Placer, sur un axe gradué en unité de pH, les espèces prédominantes des deux couples auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.
- 5.5. Le dioxyde de carbone réagit avec l'eau. Ecrire les réactions chimiques, en détaillant les constantes d'équilibre correspondantes.
- 5.6. Que peut-on en déduire :
- 5.6.1. lorsque pH = 6,4 ?
- 5.6.2. lorsque pH = 10,3 ?
- 5.7. Que peut-on déduire des questions précédentes concernant le pH de l'eau pure ?
- 5.8. Décrire et schématiser une expérience permettant de doser les ions hydrogénocarbonate d'une eau minérale. Expliquer, en détaillant la réponse, le principe de ce dosage.

6. Les sources de pollution telles que les transports libèrent en quantité importante des oxydes d'azote et du dioxyde de soufre qui se transforment respectivement en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), responsable des pluies acides.

6.1. Ecrire la configuration électronique de l'atome de soufre.

6.2. Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'acide sulfurique.

6.3. Déterminer la valence de l'atome de soufre dans la molécule  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et la comparer à celle du soufre dans la molécule  $\text{H}_2\text{S}$ . Justifier la différence de valence du soufre dans ces deux molécules.

6.4. Pour former l'acide sulfurique, deux réactions successives se produisent : la formation de trioxyde de soufre à partir de l'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène de l'air, puis la formation d'acide sulfurique par hydratation du trioxyde de soufre.

Ecrire et équilibrer les équations des deux réactions décrites ci-dessus.

6.5. Décrire une expérience, réalisée en classe, permettant d'identifier la présence d'ions sulfate dans une eau minérale.

6.6. Les pluies acides sont responsables de la corrosion des gouttières en zinc.

6.6.1. Déterminer, dans ce type de corrosion, les couples oxydant / réducteur en présence. Ecrire les demi-équations électroniques de ces couples oxydant / réducteur. En déduire l'équation bilan de la réaction.

6.6.2. Proposer un autre métal pour fabriquer les gouttières de façon à ne plus avoir ce phénomène de corrosion.