Le sujet comporte 38 questions pour un total de 71 points. Il est composé de 4 parties indépendantes. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) L'épuration du biogaz [Petites Mines PC 2008]

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2, avec des quantités variables d'eau H_2O et de sulfure de dihydrogène H_2S.

Hormis quelques applications pour lesquelles le biogaz peut être utilisé directement, il est généralement purifié. L'épuration consiste à éliminer les éléments trace (H_2S, H_2O) mais également le dioxyde de carbone afin d'enrichir le biogaz en méthane. L'épuration se fait généralement à des pressions de quelques dizaines de bars, nous prendrons ici une pression $P = 10$ bar.

La composition molaire du biogaz considéré est :

CH_4 : 60 %, CO_2 : 39 %, H_2S : 0,10 % et H_2O : 0,90 %

L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone. Elle est en général éliminée par condensation ou par passage dans un dessicateur. La dissolution du dioxyde de carbone est telle que la concentration en $CO_{2(aq)}$ dissous est proportionnelle à la pression partielle en $CO_{2(g)}$ suivant la loi :

$$[CO_{2(aq)}] = K_{CO2}.\frac{P_{CO2}}{P^o}.c^o.$$

On rappelle les valeurs suivantes : $c^o = 1,00$ mol/L et $P^o = 1,00$ bar.

Au cours du trajet du biogaz et compte tenu de variations de température éventuelles, l'eau peut se condenser en gouttelettes. On donne la valeur numérique de la constante à 300 K : $K_{CO2} = 2,5.10^{-2}$. Pour l'étude qui suit, la pression et la température sont constantes et valent : $P = 10$ bar et $T = 300$ K.

1. Exprimer puis calculer la concentration en $CO_{2(aq)}$ des gouttelettes d'eau en contact avec le dioxyde de carbone. Afin de simplifier les calculs numériques, vous pourrez arrondir le pourcentage à 40 %. (2)

2. En déduire le pH de cette solution. On négligera les propriétés acido-basiques des constituants chimiques autres que le dioxyde de carbone. On ne tiendra compte que de la première acidité du CO_2. On donne : $pK_{a1}(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6,4$. (4)

3. Conclure sur la nécessité d'éliminer l'eau du biogaz. (1)

   Afin d'éliminer également le sulfure de dihydrogène, on peut laver le gaz avec une solution contenant des amines. On utilise ici une solution de concentration $c = 0,10$ mol/L en diéthanolamine (DEA) de formule $HN(CH_2CH_2OH)_2$.

La dissolution du sulfure de dihydrogène est similaire à celle du dioxyde de carbone. La constante vaut $K_{H2S} = 1,0.10^{-1}$.

4. À l'aide de la constante K_{H2S}, calculer la concentration en $H_2S_{(aq)}$ lorsque la solution est en équilibre avec le biogaz (H_2S à $0,10\%$, pression totale $P = 10$ bar). La pression partielle en H_2S est constante par apport continu de biogaz. (2)

5. Écrire l'équation de la réaction entre le sulfure de dihydrogène et la DEA. Calculer sa constante K^o. On donne : $pK_{a2}(DEA/DEAH^+) = 9,0$ et $pK_{a3}(H_2S/HS^-) = 7,0$. (3)

6. Déduire de la question précédente en quoi cette réaction permet d'éliminer H_2S du biogaz. (1)

II) Autour des oxydes d'azote [Petites Mines 2005]

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone. La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

7. Donner les structures électroniques des atomes d'azote, N ($Z = 7$) et d'oxygène, O ($Z = 8$), dans leur état fondamental. Lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif ? (2)

   Le diazote, N_2, constituant principal de l'atmosphère, est un gaz incolore.

8. Donner la structure de Lewis de cette molécule. (1)

9. Sachant que la molécule de protoxyde d'azote, N_2O, possède un moment dipolaire $p = 5,6.10^{-31}$ C.m, montrer qu'aucune des deux formes de Lewis suivantes de la molécule ne peut rendre compte à elle seule de la valeur de son moment dipolaire.

   Expliquer alors pourquoi, la structure réelle de la molécule est représentée par une superposition des deux formes précédentes. Données : les longueurs des liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm, la charge élémentaire $e = 1,602.10^{-19}$ C. (2)

10. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO_3^- , NO_2, HNO_2 et NO. (4)

    L'acide nitreux, HNO_2, et l'ion nitrite, NO_2^- , forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

11. Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu. (2)

12. Donner le diagramme de prédominance de HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH. (1)

13. Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits. (1)

14. Écrire la demi-équation de transfert électronique et la relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $NO_3^-/NO_{2(g)}$. (2)

    En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, NO_3^- et en nitrites suivant la réaction :

$$2\ NO_{2(g)} + \alpha\ H_2O_{(l)} = \beta\ NO_3^- + \gamma\ NO_2^- + \delta\ H^+.$$

15. Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation. (2)

16. Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse. (2)

17. Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 ^{o}C. (2)

    Données :

    – Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 ^{o} C et $pH = 0$:

$$E^o(NO_3^-/NO_{2(g)}) = 0,83 \text{ V et } E^o(NO_{2(g)}/NO_{2(aq)}) = 0,85 \text{ V}.$$

    – Conductivités limites molaires ioniques à 25 ^{o}C en S.cm^2.mol^{-1} :

H_3O^+	Na^+	HO^-	NO_2^-
349,6	50,1	199,10	71,8

III) Chimie des batteries lithium-ion [E3A PSI 2020]

Aujourd'hui, la plupart des équipements électroniques nomades (ordinateurs, téléphones portables,appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion,mises en lumière à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de chimie en octobre 2019.Les premières batteries au lithium utilisaient ce métal sous forme solide. Le problème avec cette technologie est la formation d'excroissances de lithium, appelées dendrites, qui entraînent une dégradation de l'isolation entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à l'apparition de courts-circuits donc de surchauffes, voire d'explosions. Utiliser le lithium sous forme d'ions, s'intercalant au sein d'électrodes constituées d'autres matériaux,a été l'idée fondatrice de la grande famille des batteries lithium-ion au début des années 1990

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

18. Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? Justifier grâce à sa structure électronique. (2)

19. L'ion lithium le plus stable est Li^+; justifier. (1)

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative carbonée et une électrode positive constituée le plus souvent d'un oxyde de métal de transition. Dans le cas du cobalt Co, l'oxyde a pour formule CoO_2. Lors de la charge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode négative est la réduction des ions lithium, s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6.

20. Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium, puis l'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure carbonée. (2)

21. En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à l'électrode négative. (1)

À l'électrode positive,des ions lithium se désinsèrent d'un cristal d'oxyde de cobalt lithié de formule $LiCoO_2$,formant ainsi le cristal d'oxyde de cobalt CoO_2.

22. De la même manière que pour l'électrode négative, écrire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode positive. (1)

23. Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie. (1)

La question précédente a permis de mettre en évidence l'échange d'un électron entre les deux couples rédox en présence.

24. Déterminer la charge électrique maximale Q_{max}, en Coulomb, transférée par gramme d'ions lithium. (2)

25. En vous aidant des données, déterminer la masse d'ions lithium dans une batterie de téléphone portable. (3)

26. Quel problème écologique cela peut-il soulever ? (1)

27. Déterminer, en W.h, l'énergie de la batterie d'un téléphone portable à 25 ^{o}C. (2)

28. En déduire la masse de la batterie. Ce résultat vous semble-t-il plausible ? (2)

Données

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}0 \cdot 10^8$ m.s^{-1}.

Permittivité diélectrique du vide : $\varepsilon_0 = 8{,}9 \cdot 10^{-12}$ F.m^{-1}.

Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H.m^{-1}.

Conductivité du cuivre : $\sigma = 5{,}9 \cdot 10^7\ \Omega^{-1}$.m^{-1}.

Épaisseur de peau : $\delta = \sqrt{\dfrac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}$ (ω : pulsation).

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500$ C.mol^{-1}.

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_a = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Masse molaire du lithium : $M = 6{,}941$ g.mol^{-1}.

Rayon de l'atome de lithium : $R_{Li} = 145$ pm.

Rayon ionique du lithium : $R_{Li^+} = 76$ pm.

Rayon de l'atome de carbone : $R_C = 70$ pm.

Caractéristiques de la batterie Li-ion d'un téléphone portable usuel :
- Capacité : $Cap = 2\,675$ mA.h.
- Énergie massique : $\mathcal{E}_{massique} = 200$ W.h/kg de batterie.
- Tension à vide à 25 °C : $E = 3{,}6$ V.

IV) Synthèse de l'acide benzoïque [CAPES 2004]

L'acide benzoïque est un acide carboxylique de formule semi-développée : C_6H_5COOH. Il est utilisé comme conservateur alimentaire dans de nombreuses boissons en particulier les boissons light. (Il apparaît sous le code européen E 210 sur l'étiquette de ces boissons). Au laboratoire, il se présente à l'état pur sous la forme de cristaux blancs. Sur la fiche technique de ce composé on peut lire qu'il est irritant, en particulier pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

Le précurseur de l'acide benzoïque est ici l'alcool benzylique de formule semi-développée $C_6H_5CH_2OH$. L'oxydation de l'alcool a lieu en milieu basique, l'oxydant étant l'ion permanganate MnO_4^- qui sera réduit en dioxyde de manganèse MnO_2 (solide marron). Cette réaction est lente, aussi un chauffage à reflux est nécessaire. On rappelle que l'acide benzoïque $C_6H_5 - COOH$ est un acide faible de $pK_A = 4,2$, dont la base conjuguée est l'anion benzoate de formule $C_6H_5 - COO^-$.

29. Écrire les demi-équations électroniques correspondantes en milieu basique (HO^-) puis l'équation de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique (qui sera noté $C_6H_5CH_2OH$) en milieu basique. (3)

Dans un ballon bicol de 250 mL rodé, on introduit 2,00 mL d'alcool benzylique, quelques grains de pierre ponce et 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $2,0\ mol \cdot L^{-1}$. On équipe le ballon d'un réfrigérant à eau, et d'une ampoule de coulée contenant 100 mL d'une solution de permanganate de potassium à $0,3\ mol \cdot L^{-1}$. On chauffe à ébullition douce grâce à un chauffe-ballon placé sur un support élévateur puis on introduit lentement (en 15 minutes environ) la solution oxydante. Un précipité marron apparaît dans le ballon. On poursuit le chauffage 10 minutes après la fin de l'addition puis on laisse refroidir le contenu du ballon. Par le haut du réfrigérant, on ajoute quelques gouttes d'éthanol jusqu'à disparition totale de la couleur violacée dans le ballon. On filtre ensuite le contenu du ballon sur büchner.

30. Faire le schéma du montage. (2)

31. Pourquoi utilise-t-on un montage à reflux ? (1)

32. Calculer les quantités de matière apportées des réactifs ; quel est le réactif en excès ? (3)

33. Connaissant les couples oxydant-réducteur mis en jeu : $CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}$ et $MnO_{4(aq)}/MnO_{2(\ s)}$, écrire l'équation de la réaction interprétant la disparition de la teinte violacée lors de l'ajout d'éthanol à 95°. On rappelle que l'acide éthanoïque est un acide faible de $pK_A = 4,8$. (2)

On verse le filtrat dans un bécher de 250 mL refroidi dans la glace pilée. Sous la hotte et muni de gants et de lunettes, on verse lentement 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique concentré. L'acide benzoïque précipite sous forme d'un solide blanc; on refroidit énergiquement le mélange réactionnel afin que la précipitation soit quasiment achevée. On filtre ensuite l'ensemble sur büchner en lavant les cristaux avec le minimum

d'eau glacée. On essore bien les cristaux et on place ensuite l'acide benzoïque à l'étuve à 80°C. On pèse ensuite le solide sortant de l'étuve. On identifie l'acide benzoïque en mesurant son point de fusion.

34. Écrire l'équation de la réaction de la précipitation de l'acide benzoïque. (2)

35. Expliquer la différence de solubilité entre l'acide benzoïque et sa base conjuguée l'anion benzoate dans l'eau. Pourquoi refroidit-on pour achever la précipitation de l'acide ? (1)

36. Calculer la masse théorique d'acide benzoïque que l'on devrait obtenir (en supposant la réaction d'oxydation totale). (2)

37. Comment appelle-t-on l'appareil qui sert à mesurer le point de fusion d'un composé solide ? Expliquer succinctement son fonctionnement. (2)

38. Comment aurait-on pu purifier l'acide benzoïque ? (1)

Données physico-chimiques

- Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$:
  - C : 12
  - O : 16
  - H : 1
  - Na : 23
- Densité de l'alcool benzylique : $1,04$
- Solubilité du benzoate de sodium dans l'eau : $650\ g \cdot L^{-1}$ à 25°C
- Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau :
  - $1,7\ g \cdot L^{-1}$ à 0°C
  - $2,1\ g \cdot L^{-1}$ à 10°C
  - $3,4\ g \cdot L^{-1}$ à 25°C
  - $68\ g \cdot L^{-1}$ à 95°C
- Sous une pression de 1,013 bar :
  - Température d'ébullition de l'alcool benzylique : 205°C
  - Température de fusion de l'acide benzoïque : 122°C
- Méthanol (vapeurs toxiques) : soluble dans l'eau, $\rho = 0,8\ g \cdot mL^{-1}$
- Benzoate de méthyle ($C_6H_8O_2$) : $\rho = 1,1\ g \cdot mL^{-1}$
- $pKa\left(H_2O/OH^-\right) = 14$
- $pKa\left(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-\right) = 4,2$
- $pKa\left(H_3O^+/H_2O\right) = 0$