

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que :

- *la calculatrice est autorisée (modèles conformes au règlement du concours)*
- *les explications qualitatives des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne sont pas comptabilisés ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italiques ont pour objet d'aider à la compréhension du problème ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le(la) candidat(e) ;*
- *les questions comportant le mot « calculer » demandent une application numérique ;*
- *les données numériques nécessaires à la résolution sont regroupées en fin d'énoncé,*
- *le document-réponse (en fin de sujet) devra être complété puis remis avec la copie.*

Le problème est constitué de trois parties **totale**ment indépendantes.

La première consiste en l'étude d'un **capteur de niveau de gazole dans une citerne**. La seconde s'intéresse à **la vidange d'une telle citerne de gazole**. La dernière partie de cette épreuve est consacrée à **la chimie des carburants**.

Ce sujet comporte 16 pages dont un document-réponse à rendre avec la copie (Annexe 3)

TROISIEME PARTIE AUTOUR DE LA CHIMIE DES CARBURANTS
--

H / Etude de la combustion complète du gazole

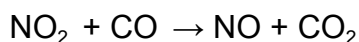
Lire le texte fourni en ANNEXE 1 et intitulé « la combustion des carburants » puis répondre aux questions suivantes.

- H1.** Ecrire la réaction de combustion complète de gazole dans l'air : les affirmations des lignes 15 à 19 sont-elles valides ?
- H2.** Le taux d'émission de CO_2 (indiqué sur le document 2 en ANNEXE 1) est-il en accord avec la consommation du véhicule ?
- H3.** Vérifier qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Quelle est la molécule oxydée ? Justifier.
- H4.** Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à cette transformation chimique. On fera le calcul à partir d'une équation de réaction écrite pour un coefficient de 1 pour le gazole. L'affirmation des lignes 21 à 25 est-elle valide ?
- H5.** Justifier thermodynamiquement que la réaction est totale à 298 K.
- H6.** Déterminer et calculer la température de flamme adiabatique maximale T_F liée à cette transformation.
- H7.** La température de flamme réellement atteinte est en général plus faible. Proposer des explications.

I / Etude de quelques polluants azotés

- I1.** D'après le texte, quelle est la cause de la présence de polluants composés d'oxygène et d'azote dans les gaz d'échappement des véhicules ?

La transformation suivante est une des nombreuses transformations se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion :



On souhaite étudier la cinétique de la transformation. Dans ce but, on réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse initiale de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

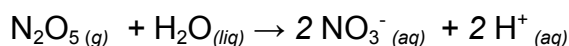
Expérience	Concentration initiale en NO_2 (mol.L^{-1})	Concentration initiale en CO (mol.L^{-1})	Vitesse initiale ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	$0,5.10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8,0.10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5.10^{-2}$

- I2.** Déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

Donner une valeur numérique de la constante de vitesse.

I3. Proposer une formule de Lewis pour chacune des entités intervenant dans cette transformation.

Dans l'atmosphère, le dioxyde d'azote NO_2 entre dans une chaîne de plusieurs réactions menant à la fabrication d'ozone O_3 , gaz toxique. On obtient par ailleurs de nombreux produits dérivés et notamment du pentaoxyde de diazote N_2O_5 . En atmosphère humide, N_2O_5 réagit au cours d'un mécanisme non détaillé ici mais dont le bilan est le suivant :



On obtient donc une solution aqueuse d'acide nitrique. Cette réaction atmosphérique (supposée totale) amplifiée par les polluants issus des pots d'échappement contribue au phénomène des pluies acides.

On souhaite ici utiliser cette réaction pour déterminer la concentration en $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$ présent dans les gaz d'échappement d'un moteur thermique d'un groupe électrogène alimenté avec du gazole. Pour cela, on fait barboter 1 m^3 de gaz d'échappement dans un 1 L d'eau. On admet que la totalité des nitrates NO_3^- se retrouve en solution aqueuse acide. On souhaite alors doser les nitrates $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ suivant le protocole décrit en ANNEXE 2.

I4. Dans le cadre d'un diagramme potentiel-pH, déterminer l'équation de la droite donnant les variations du potentiel du couple $\text{NO}_3^-_{(aq)} / \text{NO}_2^-_{(aq)}$ en fonction du pH. On prendra $[\text{NO}_3^-_{(aq)}] = [\text{NO}_2^-_{(aq)}]$ comme convention de frontière.

I5. Calculer le coefficient directeur de la frontière oblique séparant les domaines ① et ③ du diagramme potentiel – pH simplifié du Cadmium.

I6. En utilisant le document-réponse (en fin de sujet en ANNEXE 3 et à rendre avec la copie), justifier graphiquement que la réaction entre le cadmium métallique et les ions nitrate est quantitative.

Écrire l'équation de la transformation chimique correspondante, en milieu acide.

I7. Pourquoi a-t-on choisi une longueur d'onde de 540 nm ?

I8. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée au cours du protocole réalisé ?

I9. Déterminer la concentration massique en acide nitrique initialement présent dans la solution S_0 .

En déduire la concentration massique initiale en N_2O_5 (exprimée en mg par m^3 de gaz d'échappement).

Fin de l'épreuve.

DONNEES NUMÉRIQUES

Pour la troisième partie:

Eléments chimiques :

Elément	H	C	N	O
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0
Numéro atomique	1	6	7	8
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,20	2,55	3,04	3,44

Formule chimique de l'air : 3,7 mol de N₂ pour 1,0 mol de O₂

Données thermodynamiques : constante thermodynamique R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

composé	gazole _(liq)	O ₂ _(vap)	CO ₂ _(vap)	H ₂ O _(vap)	N ₂ _(vap)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 245	0	- 393	- 242	0
C_{Pm}^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	224,6	29,4	44,2	30,0	27,9
S_m^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	329	205	214	189	192

où $\Delta_f H^0$, C_{Pm}^0 et S_m^0 sont respectivement l'enthalpies standard de formation, la capacité thermique molaire standard (à pression constante) et l'entropie molaire standard des espèces à 298 K (ces grandeurs sont supposées constantes).

ANNEXE 1 :

DOCUMENT 1 : Texte extrait du site de l'association adilca : www.adilca.com ©

Association pour la Diffusion d'Informations sur les Lois physiques de l'Automobile.

Association à but non lucratif créée en mai 2000 à l'initiative d'anciens élèves des sections scientifiques du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris.

LA COMBUSTION DES CARBURANTS

Les carburants

C'est la proportion des composants qui permet de distinguer les carburants.

L'analyse en laboratoire d'un échantillon de gazole pur non additivé montre que celui-ci est constitué (en masse) de 87 % de carbone (symbole chimique C) et 13 % d'hydrogène (symbole chimique H) [...]

Ces proportions permettent d'établir les formules chimiques fictives de chacun de ces carburants, formules qui seront utilisées par la suite pour calculer tous les autres paramètres de la combustion. Ainsi, le gazole a pour formule chimique fictive $C_{7,25}H_{13}$, l'essence C_7H_{16} , le GPL $C_{3,5}H_9$.

La combustion des hydrocarbures

La *stœchiométrie* désigne l'étude des proportions idéales d'éléments qui autorisent une réaction chimique complète, "propre" et sans gaspillage.

Les lois de la stœchiométrie appliquées à la combustion des hydrocarbures nous montrent que pour brûler 1 kg de gazole, il faut disposer de 14,3 kg d'air (soit, étant donné la composition de l'air, 10,9 kg de diazote et 3,4 kg de dioxygène) ; la réaction produit 10,9 kg de diazote (ce gaz étant chimiquement neutre, il n'a pas participé à la combustion), 3,2 kg de dioxyde de carbone (CO_2) et 1,2 kg d'eau (H_2O). [...]

L'énergie libérée par la combustion

Connaissant la composition massique d'un hydrocarbure, il est alors facile d'en déduire l'énergie qu'il peut libérer lors de sa combustion la combustion d'un kg de gazole de formule $C_{7,25}H_{13}$ libère une énergie nette d'environ 42 millions de joules, soit, compte tenu de la masse volumique du produit (840 kg.m^{-3}), environ 35 millions de joules par litre [...]

La combustion en conditions réelles

S'agissant de la combustion des carburants dans le cadre du fonctionnement d'un moteur d'automobile, une stœchiométrie parfaite est toujours difficile à garantir.

En effet, non seulement le carburant peut présenter des différences de composition selon les pays et les distributeurs, mais en plus, la masse d'air introduite dans le moteur, jamais parfaitement pure, varie en permanence en fonction de la température ambiante et de la pression atmosphérique.

Les rejets polluants

Lorsque les lois de la stœchiométrie sont respectées, les gaz d'échappement ne contiennent que de l'azote gazeux (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau à l'état de vapeur (H_2O). Mais que se passe-t-il lorsque les lois de la stœchiométrie ne sont plus respectées ?

Pour simplifier le problème, considérons deux configurations opposées : mélange riche (trop de carburant, pas assez d'air) et mélange pauvre (peu de carburant, trop d'air).

Dans la première configuration, certains atomes qui constituent la molécule d'hydrocarbure ne trouvent pas de "partenaire oxygène" en nombre suffisant puisque l'air manque, ils ne sont donc pas oxydés complètement et se retrouvent dans les gaz d'échappement sous forme de particules carbonées, d'hydrocarbures imbrûlés (symbole chimique HC) ou de monoxyde de carbone (symbole chimique CO), gaz qu'il ne faut surtout pas confondre avec le CO₂ : l'un est très toxique, l'autre pas du tout.

Dans la seconde configuration, un excès d'air (c'est toujours le cas lorsque le moteur est suralimenté) fortement comprimé à température élevée (c'est particulièrement le cas des moteurs diesel) peut entraîner la formation de monoxyde d'azote (symbole chimique NO), suite à une réaction entre l'oxygène (O₂) et l'azote (N₂) de l'air aspiré. Une fois expulsé, le monoxyde d'azote présente la particularité de se transformer spontanément en dioxyde d'azote (symbole chimique NO₂), générant au passage une mutation de l'oxygène atmosphérique en ozone (symbole chimique O₃), deux gaz très toxiques pour les organismes vivants.

DOCUMENT 2 : Fiche technique partielle d'une voiture diesel :

Réservoir : 45 L

Consommation moyenne : 4,5 L aux 100 kms

Emission de CO₂ : 121 g / km

ANNEXE 2 :

Dosage des nitrates NO_3^- (aq) dans une solution acide.

La solution S_0 à doser a un volume d'un litre et a été obtenue en faisant barboter 1 m^3 de gaz de pot d'échappement.

□ Mode opératoire :

- 1) Faire passer la totalité de la solution S_0 dans une colonne à chromatographie contenant des grains de Cadmium métallique Cd.
- 2) Prélever précisément 50 mL du filtrat et les placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter précisément 1 mL de solution de réactif R_0 fournie par le labo. La solution se colore en rose. Compléter au trait de jauge.

A partir d'une solution mère (appelée S_1) acide et contenant des ions nitrates de concentration connue, on a fabriqué (au laboratoire) plusieurs solutions filles par dilution successives auxquelles on a appliqué le même protocole expérimental. Elles sont nommées S_2 , S_3 , S_4 et S_5 .

- 3) Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde égale à 540 nm puis faire « le blanc » à l'eau distillée. Mesurer l'absorbance des solutions traitées à partir de S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_0 .

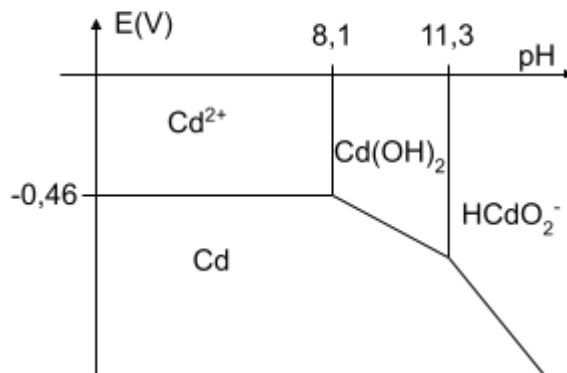
□ Tableau des résultats :

Solution	Eau distillée	S_5	S_4	S_3	S_2	S_1	S_0
Concentration massique initiale en nitrate (mg/L)	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	?
Absorbance A	0,000	0,127	0,254	0,382	0,509	0,636	0,231

□ Documents et données complémentaires :

- Potentiel standard du couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$:
 $E^\circ = 0,94 \text{ V}$
- Réaction entre les nitrites NO_2^- (aq) et R_0 :
 NO_2^- (aq) + $R_0 \rightarrow P_0$
Réaction totale et mole à mole
 R_0 et P_0 sont des espèces non explicitées (formules non utiles)
 P_0 est la seule espèce absorbante : elle est colorée en rose

Allure du diagramme potentiel-pH simplifié du Cadmium



ANNEXE 3 :

Document-réponse, à compléter et à rendre avec la copie

