Une piscine naturelle chauffée

Bac S 2015 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **8 points** **Durée conseillée 1 h 20**

1.1 Quel est le mode principal de transfert thermique entre le capteur solaire (1) et le milieu extérieur ? En déduire la fonction de la chaudière d'appoint.

Le capteur reçoit l'énergie du Soleil par **rayonnement** : c'est le seul mode de transfert thermique qui se propage dans le vide.

Ce transfert dépend de l'ensoleillement : il est faible par temps couvert ou en hiver, nul la nuit.

Transfert par rayonnement ; la chaudière d'appoint fournit à l'eau du ballon l'énergie manquante quand l'ensoleillement ne suffit pas.

COMPRENDRE
Les trois modes de transfert thermique sont la conduction (dans un solide, de proche en proche), la convection (avec déplacement de fluide) et le rayonnement (ondes électromagnétiques, sans support matériel).

1.2 Quel est l'intérêt, pour le chauffe-eau solaire, d'intégrer du mono propylène glycol dans le fluide caloporteur ?

Le mono propylène glycol est un antigel : mélangé à l'eau, il abaisse la température de solidification du fluide.

Par temps froid, le fluide caloporteur reste liquide : il continue de circuler dans le circuit primaire et ne risque pas d'endommager les canalisations en gelant.

COMPRENDRE
Le capteur est sur le toit, donc exposé au gel. L'eau pure augmente de volume en se solidifiant, ce qui peut faire éclater un tuyau.

1.3 Justifier le nom donné, en nomenclature officielle, au mono propylène glycol.

- La chaîne carbonée compte trois atomes de carbone reliés par des liaisons simples : radical **propan(e)**.
- La molécule porte deux groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$: c'est un **diol**.
- En numérotant la chaîne depuis l'extrémité qui porte un groupe $-\mathrm{OH}$, ces groupes sont sur les carbones 1 et 2.

Le nom est bien propane-1,2-diol.

PIÈGE
Numéroter depuis l'autre extrémité donnerait propane-2,3-diol : on choisit toujours le sens qui attribue les plus petits indices aux groupes caractéristiques.

1.4 Justifier que la molécule possède plusieurs stéréoisomères. Donner leur représentation de Cram, préciser le type de stéréoisomérie qui les lie, dire s'ils sont chiraux et comment réaliser un mélange racémique.

Le carbone n°2 est lié à quatre groupes tous différents : $-\mathrm{H}$, $-\mathrm{OH}$, $-\mathrm{CH_3}$ et $-\mathrm{CH_2OH}$. C'est un carbone asymétrique (noté C*), et c'est le seul de la molécule : il existe donc deux stéréoisomères de configuration.

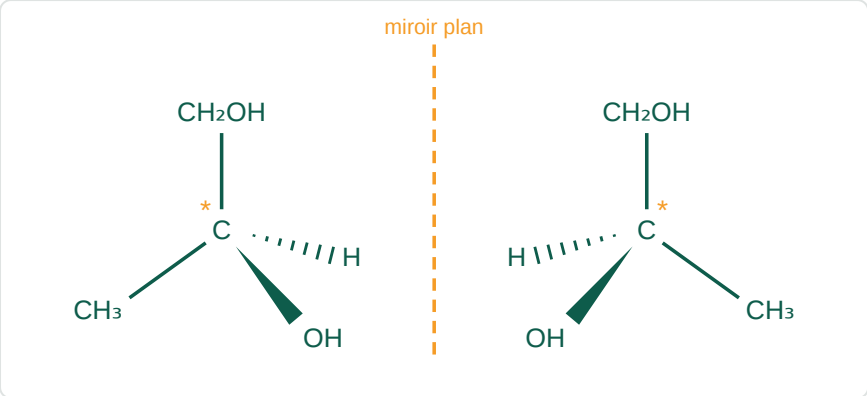
Ces deux molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan sans être superposables : ce sont des **énantiomères**.

Chacune n'est pas superposable à son image : elles sont **chirales**.

Deux énantiomères, chiraux ; un mélange racémique s'obtient en mélangeant les deux énantiomères en quantités de matière égales.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram ne figurent plus au programme actuel de la spécialité de Terminale.

MÉTHODE
En représentation de Cram : deux liaisons dans le plan (traits simples), une vers l'avant (triangle plein), une vers l'arrière (triangle hachuré). Pour l'énantiomère, dessiner l'image dans un miroir ou échanger deux groupes.



1.4 · Les deux énantiomères du propane-1,2-diol, images l'un de l'autre dans un miroir plan

1.5 Déterminer le nombre de signaux du spectre de RMN du proton de cette molécule et la multiplicité de chacun, en admettant que les protons des groupes –OH donnent le même signal et ne se couplent pas.

Dans $HO-CH_2-CH(OH)-CH_3$, on distingue quatre groupes de protons équivalents : (a) les 2 H des groupes $-OH$; (b) les 2 H de CH_2 ; (c) le H de CH ; (d) les 3 H de CH_3.

Règle des $(n+1)$-uplets, n étant le nombre de protons voisins non équivalents :

- (a) : pas de couplage (admis), **singulet** ;
- (b) : 1 voisin, le H de CH, **doublet** ;
- (c) : $2+3=5$ voisins, **sextuplet** ;
- (d) : 1 voisin, le H de CH, **doublet**.

4 signaux : un singulet, deux doublets et un sextuplet.

PIÈGE
La multiplicité d'un signal dépend du nombre de protons voisins, pas du nombre de protons du groupe lui-même : les trois H de CH_3 donnent ici un doublet, pas un triplet.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité de Terminale.

2.1 Quelle propriété les transformations chimiques de la méthode de Kjeldahl doivent-elles toutes avoir pour doser l'intégralité de l'azote de l'échantillon ?

Tout l'azote de la matière organique doit passer sous forme NH_4^+, puis NH_3, puis réagir avec l'acide lors du titrage.

Chaque transformation doit être **totale** (le réactif limitant est entièrement consommé).

COMPRENDRE
Les excès d'acide sulfurique puis de soude garantissent que l'espèce azotée est bien le réactif limitant à chaque étape. Le titrage exige en plus une réaction rapide et unique.

2.2 Justifier que NH_4^+ et NH_3 forment un couple acide-base ; préciser la forme acide et la forme basique.

Les deux espèces se déduisent l'une de l'autre par transfert d'un ion hydrogène H^+ :

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+$$

Un acide est une espèce capable de céder un ion H^+ ; une base est capable d'en capter un.

NH_4^+ est la forme acide, NH_3 la forme basique : couple NH_4^+ / NH_3.

2.3 Lors de la distillation, pourquoi un pH égal à 8 pourrait-il ne pas convenir ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{NH_4^+} / \mathrm{NH_3}) = 9{,}2$

À $\mathrm{pH} = 8$, on a $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$: la forme acide $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine.

Or seul l'ammoniac $\mathrm{NH_3}$ est entraîné par la vapeur d'eau, puis titré. Une grande partie de l'azote resterait dans le ballon sous forme d'ions ammonium.

À pH 8, l'azote ne serait pas dosé en totalité : le résultat serait sous-estimé. À pH 12, $\mathrm{NH_3}$ est ultra-majoritaire.

MÉTHODE
Tracer le diagramme de prédominance sur un axe de pH : acide à gauche de $\mathrm{p}K_a$, base à droite. Au-delà de $\mathrm{p}K_a + 2$, la forme acide est négligeable.

2.4.1 Quelle est l'espèce majoritaire dans le bécher au début du titrage ? À la fin du titrage ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{NH_4^+} / \mathrm{NH_3}) = 9{,}2$; graphe : $\mathrm{pH} \approx 10{,}6$ pour $V = 0$ et $\mathrm{pH} \approx 2$ pour $V = 23$ mL

Au début, $\mathrm{pH} \approx 10{,}6 > \mathrm{p}K_a$: la base $\mathrm{NH_3}$ prédomine.

À la fin, $\mathrm{pH} \approx 2 < \mathrm{p}K_a$: l'acide $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine.

Début : $\mathrm{NH_3}$; fin : $\mathrm{NH_4^+}$.

2.4.2 En déduire l'équation de la réaction support du titrage.

Au cours du titrage, $\mathrm{NH_3}$ est transformé en $\mathrm{NH_4^+}$: la base $\mathrm{NH_3}$ capte l'ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$ de la solution titrante.

$$\mathrm{NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Les ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une flèche simple, car la réaction de titrage est totale.

2.4.3 Citer un indicateur coloré à utiliser dans la méthode de Kjeldahl. Justifier.

Données utiles zones de virage du tableau du sujet

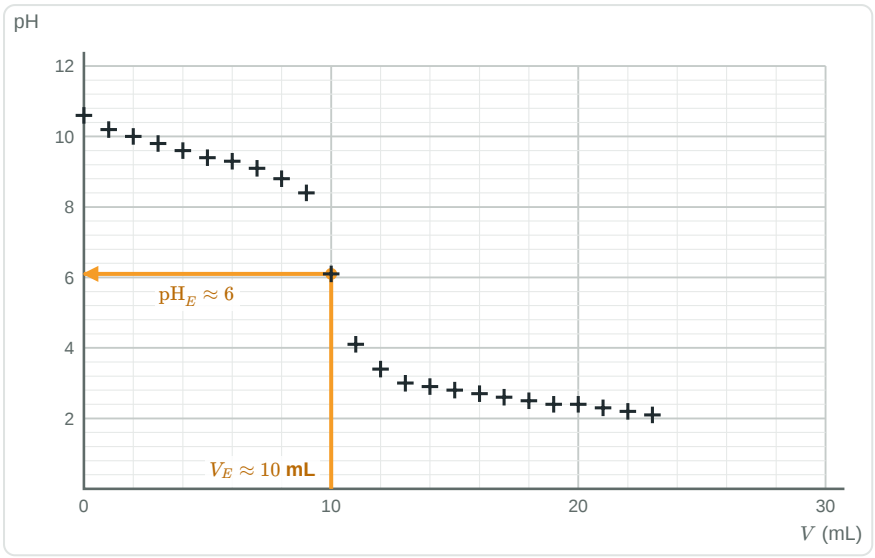
Sur le graphe, le saut de pH se situe vers $V = 10$ mL, entre $\mathrm{pH} \approx 8$ et $\mathrm{pH} \approx 4$; le pH à l'équivalence vaut environ 6.

Un indicateur convient si sa zone de virage est située dans le saut de pH et contient (ou encadre de près) le pH à l'équivalence. La zone du rouge de méthyle, 4,8 – 6,0, remplit cette condition.

Rouge de méthyle : la solution passe du jaune au rouge à l'équivalence.

PIÈGE
Le milieu passe de basique à acide : l'indicateur vire donc de sa couleur basique vers sa couleur acide. Vérifier les colonnes du tableau avant d'annoncer le changement de teinte.

COMPRENDRE
Le bleu de bromothymol (6,0 – 7,6) vire aussi dans le saut et serait accepté. La phénolphtaléine virerait bien avant l'équivalence, l'orange de méthyle après.



2.4.3 · Courbe de titrage du sujet, avec la lecture du point d'équivalence

2.5 L'eau résiduaire est-elle conforme aux normes européennes en ce qui concerne l'azote total Kjeldahl ?

Données utiles $V_{ech} = 20{,}0$ mL ; $V_E = 10{,}3$ mL ; $C_{ac} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} ; $M(\text{N}) = 14$ g · mol^{-1} ; norme : moins de 20 mg · L^{-1} d'azote

À l'équivalence, l'acide versé et l'ammoniac titré sont en proportions stœchiométriques (équation de la Q2.4.2) : $n(\text{NH}_3) = C_{ac}\,V_E$.

$$n(\text{NH}_3) = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}3 \times 10^{-3} = 2{,}06 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

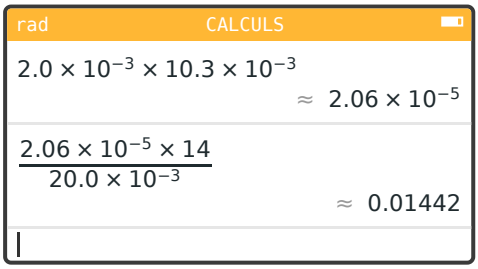
Les transformations étant totales, chaque atome d'azote de l'échantillon a donné une molécule NH_3 : $n(\text{N}) = n(\text{NH}_3)$.

Masse d'azote par litre d'eau :

$$t = \frac{n(\text{N})\,M(\text{N})}{V_{ech}} = \frac{2{,}06 \times 10^{-5} \times 14}{20{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}4 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$t = 14$ mg · L^{-1} < 20 mg · L^{-1} : l'eau est conforme à la norme pour l'azote total Kjeldahl, la phyto-épuration est efficace.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Diviser par V_E au lieu de V_{ech} : l'azote dosé provient des 20,0 mL d'eau prélevés. Penser aussi à convertir les millilitres en litres et les grammes en milligrammes.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_{ac} et $M(\text{N})$, les données les moins précises. On garde $2{,}06 \times 10^{-5}$ mol dans le calcul intermédiaire pour ne pas cumuler les arrondis.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer la démarche (quantité titrée, puis masse d'azote, puis masse par litre), calculer, et terminer par une comparaison explicite avec la norme.