

Concours blanc – Epreuve de Chimie Mercredi (10 Janvier 2024)

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Toute réponse doit être justifiée.

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre .

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Le sujet est constitué de 3 parties totalement indépendantes . Des données utiles sont fournies en fin de chaque partie .

Première partie : Synthèse stéréosélective de l'ingénol Etapas de construction des cycles

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes ; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R''... en précisant la simplification effectuée).

L'ingénol **33** (représenté sur la figure 1), un diterpène, a été isolé pour la première fois de la plante *Euphorbia ingens* par Hecker et ses collaborateurs en 1968. L'architecture complexe de la molécule d'ingénol a été révélée par analyse d'un de ses cristaux à l'aide de rayons X.

Celle-ci présente un certain nombre de caractéristiques notables, notamment quatre cycles (dont un cyclopropane), huit stéréocentres (cinq contigus, un quaternaire) dont un groupement hydroxyle quaternaire particulièrement encombré. Cependant, on peut dire que la caractéristique la plus unique de l'ingénol est son noyau trans bicyclo[4.4.1]undécane : ce système cyclique ponté « in/out » crée une contrainte angulaire importante dans la molécule.

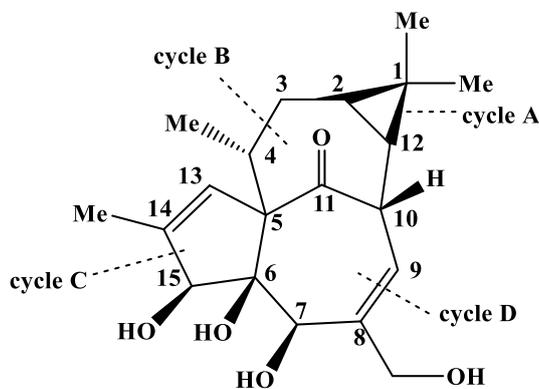


Figure 1 – Structure de l'ingénol

Q1. Donner le descripteur stéréochimique du carbone 6 en justifiant votre réponse.

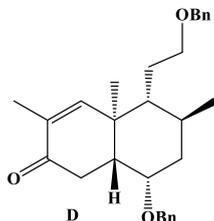
Q2. Quels sont les cycles impliqués dans le noyau trans-bicyclo[4.4.1]undécane ?

Q3. En synthèse organique, la réaction de Diels Alder est mise à profit pour construire des cycles à 6 chaînons

3a. Rappeler la règle d'Alder et l'intérêt de cette réaction.

3b. Un exemple d'application est illustré ci-dessous :

Le composé **D**, placé dans le toluène en présence de EtAlCl_2 et d'un équivalent de 2-méthylbuta-1,3-diène (ou isoprène), est chauffé à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Le composé **E** est isolé avec un rendement de 66 %.



En supposant que la transformation du composé **D** en composé **E** est sous contrôle frontalier, prévoir la régiosélectivité de la réaction.

Indiquer le rôle du EtAlCl_2 utilisé lors de la transformation du composé **D** en composé **E**.

Donner une représentation topologique spatiale du composé **E** sachant que le stéréodescripteur des deux nouveaux centres stéréogènes est S.

Données : Énergie des orbitales frontalières et valeur absolue des coefficients dans la combinaison linéaire de l'orbitale frontalière (calculs effectués avec le logiciel ChimPackPro)

2-méthylbuta-1,3-diène ou isoprène			
		BV : 0,2 eV	HO : -9,6 eV
	C1'	0,275	0,390
	C2'	0,169	0,198
	C3'	0,148	0,123
	C4'	0,338	0,248

Modélisation du composé 9			
		BV : -6,3 eV	HO : -15,1 eV
	C1	0,011	0,404
	C2	0,339	0,201

Construction du cycle A

La synthèse stéréosélective de l'ingénol réalisée par John L. Wood et ses collaborateurs en 2004 permet d'obtenir l'ingénol en 40 étapes à partir du composé **1** disponible commercialement. La première partie de la synthèse est présentée sur la figure 2.

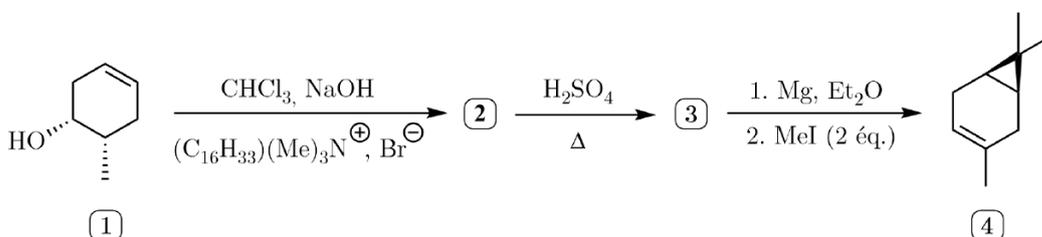
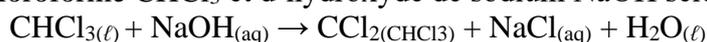


Figure 2 – Schéma réactionnel de construction du cycle A

Lors de la transformation **1** \rightarrow **2**, une espèce appelée carbène, possédant un carbone porteur d'une lacune électronique et d'un doublet non liant, est formée intermédiairement. Ce carbène est obtenu en deux étapes élémentaires à partir du chloroforme CHCl_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH selon l'équation de réaction :



Q4. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du carbène CCl_2 . Quel est le rôle du sel d'ammonium quaternaire $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Me}_3\text{NBr}$?

Afin de comprendre la transformation mise en jeu ici et de déterminer la structure du composé 2, on s'intéresse aux orbitales moléculaires des réactifs intervenant dans cette transformation.

Le diagramme des orbitales moléculaires du dichlorocarbène CCl_2 est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment Cl_2 et le fragment C. Le diagramme résultant est donné sur la figure 3.

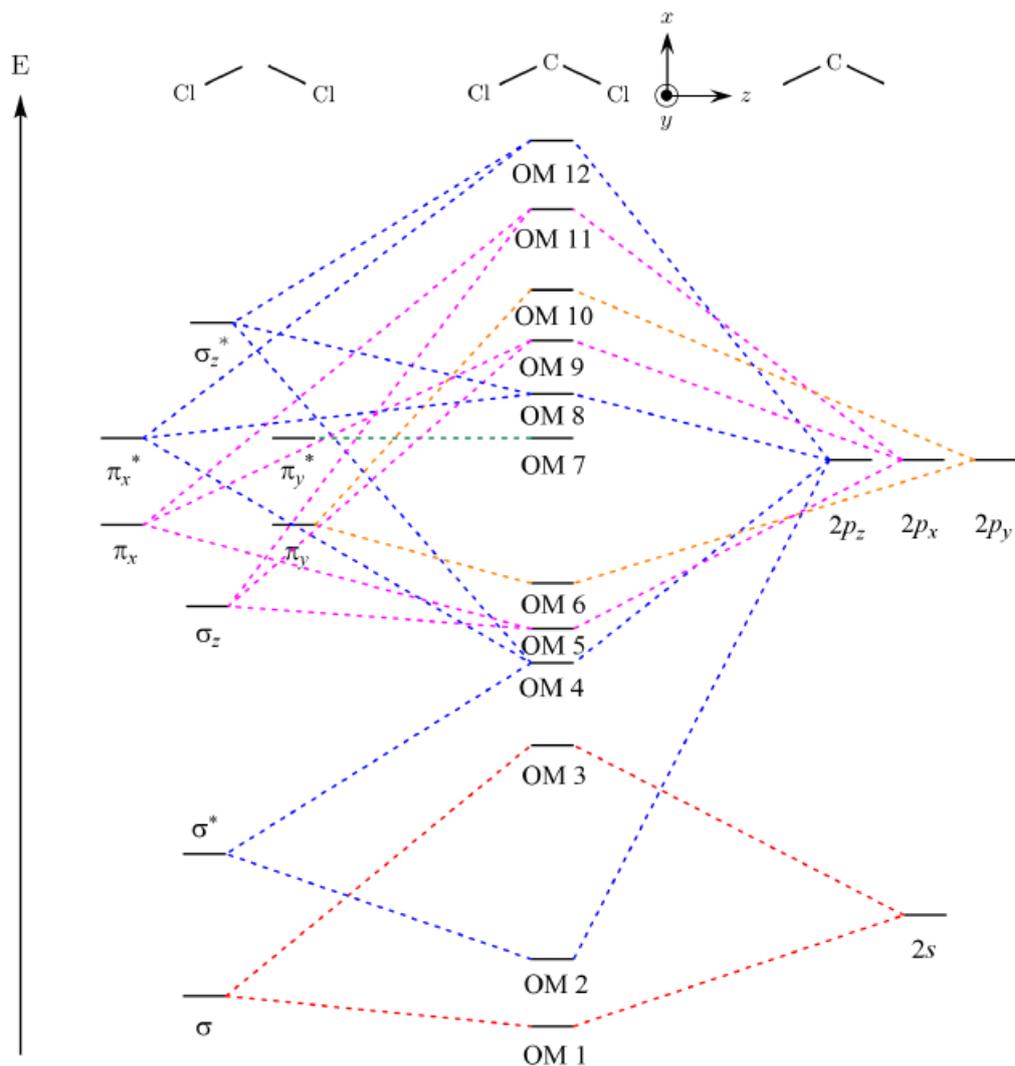
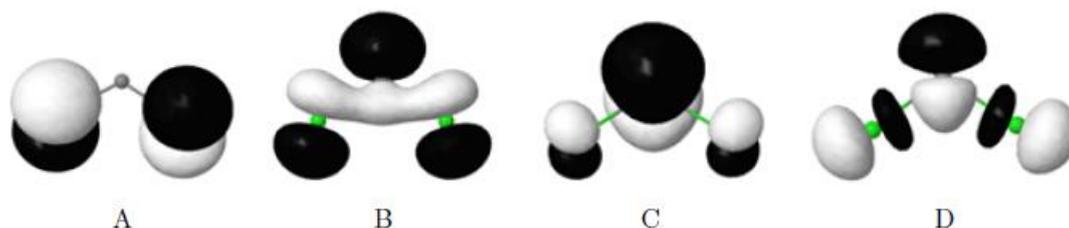
Q5. Donner l'allure de chacune des orbitales du fragment Cl_2 (on considérera que les orbitales σ_z et σ_z^* ne proviennent que des interactions entre les orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de chlore) et celles des orbitales du fragment C.

Q6. Indiquer la symétrie de chacune de ces orbitales de fragment par rapport aux plans (zOx) et (xOy). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant le symbole *S* pour symétrique et *A* pour antisymétrique. Conclure alors sur le nombre d'interactions orbitales à prendre en compte pour le construire le diagramme des orbitales moléculaires de CCl_2 . Préciser le nombre d'orbitales de fragments interagissant à chaque fois. Pour des raisons énergétiques, l'interaction à 5 orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la figure 3.

Q7. Identifier à quelle OM du diagramme de la figure 3 correspond chacune des quatre OM représentées sur la figure 4.

Q8. Identifier l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) du dichlorocarbène, puis donner la représentation schématique de la HO et celle de la BV du réactif **1** que l'on modélisera par l'éthène.

Q9. Après avoir rappelé l'énoncé du théorème de Fukui, indiquer les interactions orbitales favorables à considérer lors de la réaction entre **1** et le dichlorocarbène CCl_2 . Dédire de ces interactions la structure du composé **2**. D'où provient la stéréosélectivité de cette transformation ?

Figure 3 – Diagramme des orbitales moléculaires de valence de CCl_2 Figure 4 – Allure de quatre orbitales moléculaires de CCl_2

Q10. Donner la structure du composé **3** ainsi que le mécanisme réactionnel conduisant à son obtention. Justifier la régiosélectivité. Quel est l'intérêt de chauffer fortement lors de cette transformation ?

Q11. Expliquer le rôle du magnésium dans l'étape **3** \rightarrow **4**.

Construction du cycle B

L'installation du cycle A étant réalisée, la synthèse se poursuit selon le schéma réactionnel présenté sur la figure 5 afin de construire le cycle B en 5 étapes à partir du composé **4**.

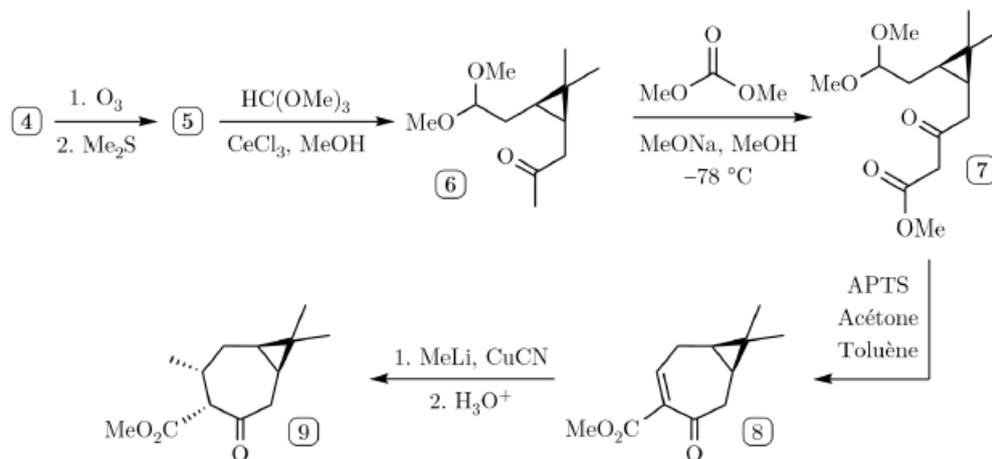


Figure 5 – Schéma réactionnel de construction du cycle B

Q12. Proposer une structure de Lewis pour l’ozone O_3 sachant qu’elle n’est pas cyclique. Est-ce une molécule polaire ?

Q13. Sachant que le spectre infrarouge du composé 5 présente une large bande de vibration autour de 1730 cm^{-1} , une bande autour de 2740 cm^{-1} et pas de bande remarquable autour de 1650 cm^{-1} , proposer une structure pour le composé 5.

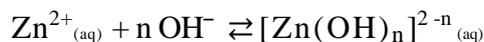
Q14. Quel est le groupe fonctionnel créé lors de l’étape $5 \rightarrow 6$? Indiquer le réactif et le catalyseur usuels pour préparer le composé 6 et décrire le mécanisme réactionnel dans ces conditions . Quel est l’intérêt de la méthode utilisée ici ?

Q15. Montrer que le composé 8 possède trois sites électrophiles et préciser la nature de l’étape $8 \rightarrow 9$.

Deuxième partie : le zinc en solution aqueuse

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous les formes solubles suivantes : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-_{(\text{aq})}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$

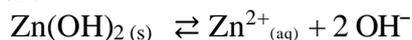
On notera β les constantes des équilibres :



où $n = 1, 2, 3, 4$.

Le complexe $\text{Zn}(\text{OH})_2$ peut aussi précipiter sous forme solide $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

On notera K_s la constante de l’équilibre :



Q16. Donner l’expression générale d’une constante β_n et son expression dans l’approximation des solutions diluées.

Q17. La figure 6 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l’espèce correspondante.

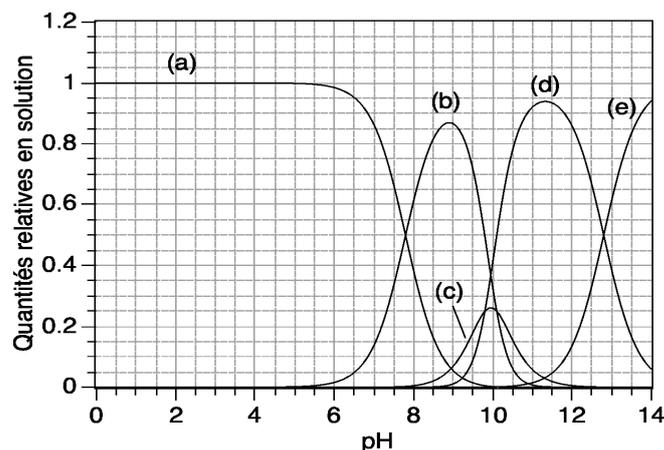


Figure 6 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

Q18. On note $[Zn]_T$ la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $Zn(OH)_2$. Déterminer l'expression littérale de $[Zn]_T$ en fonction du pH, des constantes β_n , de K_s et du produit ionique de l'eau K_e .

Q19. La figure 7 représente la courbe $\log([Zn]_T/C_0)$, où $[Zn]_T$ est la concentration totale en zinc en solution aqueuse et $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en fonction du pH.

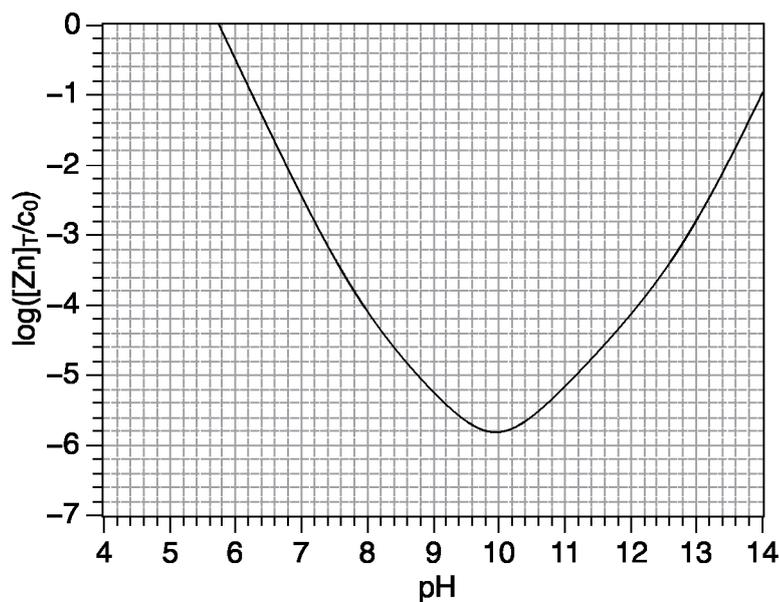


Figure 7 : Logarithme de $[Zn]_T/C_0$.

Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?

Q20. A partir du résultat de la question **Q18** déterminer des approximations affines de la fonction $\log([Zn]_T/C_0) = f(\text{pH})$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[Zn]_T$.

Données : Constantes d'équilibre β_n , K_s et K_e

$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_s	pK_e
-6,2	-10,1	-14,3	-15,5	16,5	14,0

3^{ème} partie : Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone

L'éthanolamine, également appelée monoéthanolamine ou 2-aminoéthanol en nomenclature systématique, est un liquide toxique, inflammable, corrosif, incolore et visqueux dont l'odeur est similaire à celle de l'ammoniac.

L'éthanolamine est un ingrédient de base dans la production de savons, détergents, émulsifiants, vernis, inhibiteurs de corrosions, etc. Elle est aussi un intermédiaire chimique, car, par exemple, par réaction avec l'ammoniac, elle conduit à l'éthylènediamine qui est un agent chélateur courant. L'éthanolamine est aussi un additif fréquemment utilisé en cosmétique. Elle intervient, au niveau biologique, dans les groupes de tête hydrophiles des phospholipides qui constituent les membranes cellulaires ; en effet, l'éthanolamine s'associe par estérification au groupe glycérol 3-phosphate fixé à l'extrémité de l'acide gras constituant la partie apolaire du phospholipide. Les solutions aqueuses d'éthanolamine, solutions basiques, permettent de fixer des gaz acides comme le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.

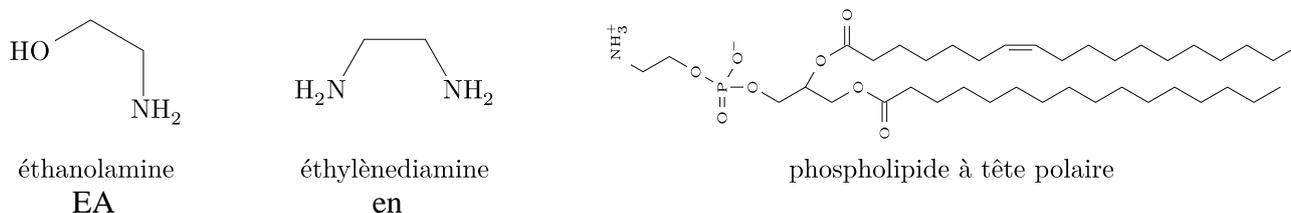


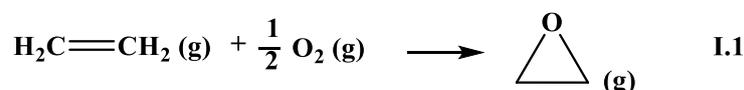
Figure 1

Synthèse industrielle de l'éthanolamine

La synthèse industrielle de l'éthanolamine est réalisée en réacteur ouvert, alimenté d'une part par de l'oxyde d'éthylène et d'autre part par un mélange eau-ammoniac. Dans cette sous-partie sont abordées successivement la synthèse de l'oxyde d'éthylène, la dissolution de l'ammoniac dans l'eau puis l'étude de l'unité de synthèse de l'éthanolamine.

Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Plus de 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont synthétisées annuellement à partir d'éthylène partiellement oxydé par le dioxygène à une température comprise entre 220 et 280 °C et sous une pression de 1 à 3 MPa. En France, seule l'entreprise Ineos Chemicals Lavera produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. La synthèse est modélisée par la réaction d'équation :



Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5% et un catalyseur solide à base d'argent dispersé sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire.

Q 21. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation de O_{2(g)}.

Q 22. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

Un métal extrêmement divisé est nécessaire. La surface spécifique du catalyseur est de l'ordre de 10 m² par gramme.

Q23. Sachant que l'argent cristallise en réseau cubique faces centrées, déterminer la valeur de la surface d'un cube d'argent pur de masse 1 gramme. Commenter.

Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

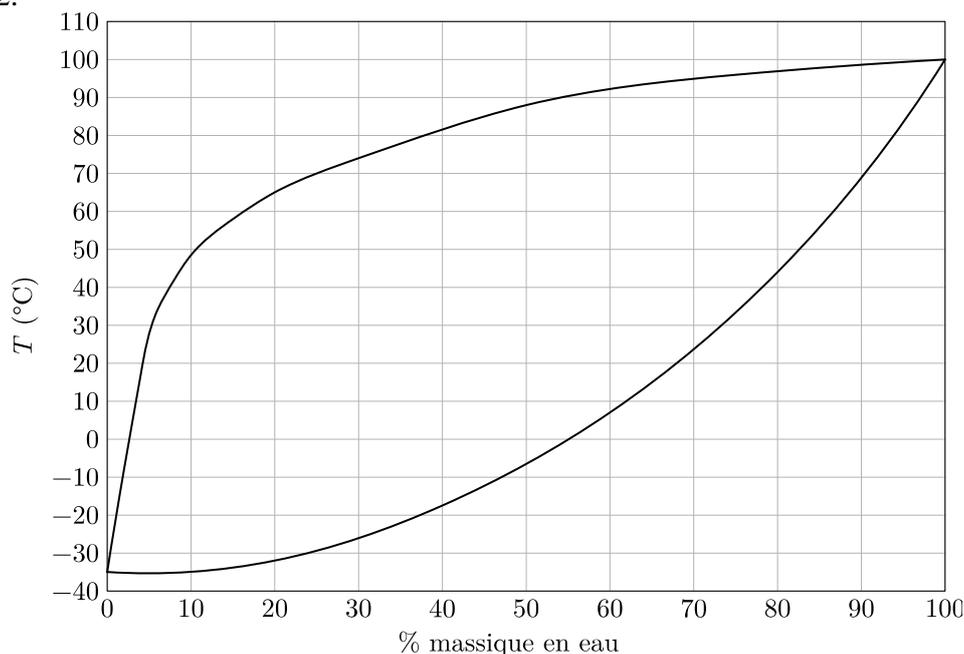


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar. Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

Q 24. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.

Q 25. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.

Q 26. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar. Justifier, à partir de l'allure du diagramme binaire, si cette dissolution est endothermique ou exothermique.

Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

La synthèse de l'éthanolamine est effectuée sous une pression totale de 70 bars dans un réacteur continu dans lequel le mélange est un liquide homogène (figure 3). Les températures et débits d'entrée et de sortie sont précisés dans le tableau 1.

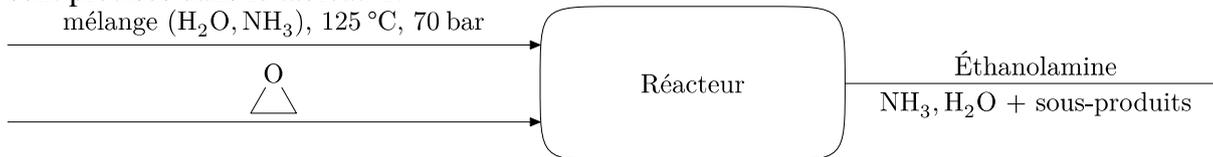


Figure 3

La température d'ébullition de l'eau sous une pression de 70 bar vaut 285 °C. L'enthalpie standard de vaporisation de $\text{NH}_3(l)$ vaut, à 298 K, $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q27. En précisant les hypothèses faites, montrer que le mélange eau-ammoniac qui alimente le réacteur est bien liquide dans les conditions de la synthèse.

Q2 8. Préciser l'équation de réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu dans le réacteur. Déterminer si la transformation mise en jeu dans le réacteur est totale ou non.

	Entrée	Sortie
Température	125	–
Débit massique ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	20 000	20 000
Débit en quantité de matière en NH_3 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	790	690
Débit en quantité de matière en H_2O ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	140	140
Débit en quantité de matière en oxyde d'éthylène	100	≈ 0
Débit en quantité de matière en éthanolamine ($\text{kmol} \cdot$	0	≈ 100

Tableau 1 Caractéristique du réacteur [7]

On peut, en première approximation, considérer la capacité thermique moyenne du mélange constante égale à $C_{\text{moy}} \approx 5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'évolution du système au sein du réacteur est adiabatique et le régime est permanent. L'enthalpie standard de réaction est $-55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q 29. Déterminer la valeur de la température de sortie du réacteur. Commenter.

« The objective of this project is to design the most efficient and most versatile¹ system of reactors for a plant converting ammonia and ethylene oxide into ethanolamines. The three ethanolamines produced in this process are monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), and triethanolamine (TEA). Of these three products, MEA generally produces the highest profit margin. The reactions that take place are all very fast. Thus, the reactor size does not need to be very big. This system features one stainless steel² plug flow reactor³, three meters long and thirty centimeters in diameter, to give the most efficient reaction for the space in the reactor. We have to ensure that all of the ethylene oxide reacted. Any ethylene oxide left in the system after the reaction would react with something else downstream and increase corrosion and cause pressure differentials in the downstream processes that would be very damaging to that equipment. In general, the residence time⁴ of this reactor, based on a goal of 100 million pounds of ethanolamines per year, will be about thirty seconds. If only MEA is desired, the residence time can be reduced since MEA forms most quickly of all the potential products. This could also allow for more ammonia to flow through the reactor, increasing the ammonia/ethylene oxide ratio and thus the percentage of MEA formed. » (d'après [7]).

Q 30. Identifier si le procédé de synthèse de l'éthanolamine est un procédé continu ou discontinu et nommer le type de modélisation du réacteur utilisé et les raisons de ce choix.

Pour comparer l'efficacité de deux modèles de réacteurs, un réacteur modélisé en écoulement piston et un réacteur modélisé parfaitement agité (RPAC), le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène est déterminé en fonction du temps de passage x . Le taux de conversion est noté $f(x)$ pour le modèle RPAC et $g(x)$ pour le modèle piston.

Les hypothèses suivantes sont supposées vérifiées pour chaque réacteur :

- la réaction est d'ordre apparent 1 par rapport à l'époxyde ;
- la température est constante dans chacun des réacteurs ;
- à cette température, la constante de vitesse apparente est égale à $k = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

¹ versatile : polyvalent

² stainless steel : acier inoxydable

³ plug flow reactor : réacteur à écoulement piston

⁴ residence time : temps de passage

Q31. Établir les expressions des taux de conversion de l'oxyde d'éthylène en fonction de la constante de vitesse apparente k et du temps de passage x , dans les deux modèles de réacteur.

Écrire alors les deux fonctions Python **f** et **g** d'entête

```
def f(x:float, k:float) -> float:
```

```
def g(x:float, k:float) -> float:
```

qui calculent le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène pour le temps de passage x et la constante de vitesse k , respectivement pour un réacteur RPAC et un réacteur en écoulement piston.

En utilisant ces deux fonctions, un programme Python permet de visualiser l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de passage pour une constante de vitesse donnée. Le graphe obtenu lors de la mise en œuvre de ce programme est fourni en figure 4.

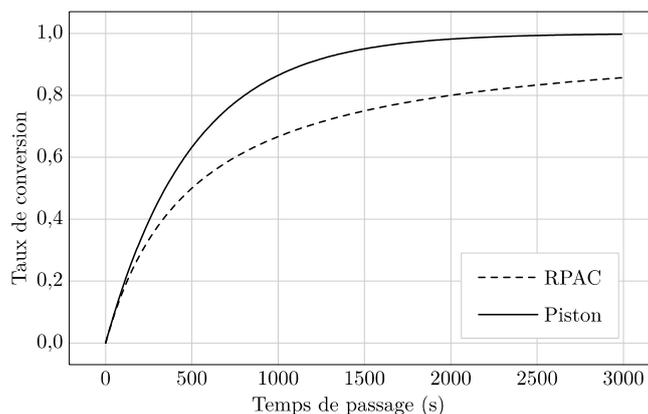


Figure 4 Taux de conversion en oxyde d'éthylène en fonction du temps de passage

Q 32. Comparer l'efficacité des deux modèles de réacteurs.

Étude de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par des solutions aqueuses basiques

Le dioxyde de carbone possédant des propriétés acides au sens de Brönsted, sa capture, à l'aide d'une solution basique est, a priori, envisageable. Outre l'étude de sa capture, son relargage est aussi analysé afin de pouvoir réutiliser la solution basique pour d'autres captures. Deux solutions sont envisagées pour cela et leur efficacité comparée :

- une solution aqueuse de soude ;
- une solution aqueuse d'éthanolamine.

Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO_2 est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate. Ce qui peut être modélisé par la réaction d'équation suivante :

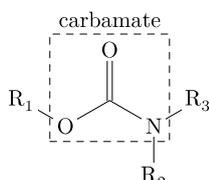
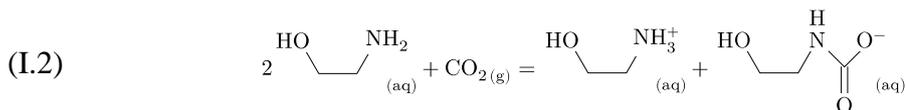


Figure 5 Carbamate

Q 33. Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette réaction.

Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine ainsi que l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2).

Pour cela, 100,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont introduits dans un erlenmeyer de volume intérieur d'environ 360 mL.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (figure 6). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La valeur de la pression initiale est $P_i = 1005 \text{ hPa}$ ($1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$).

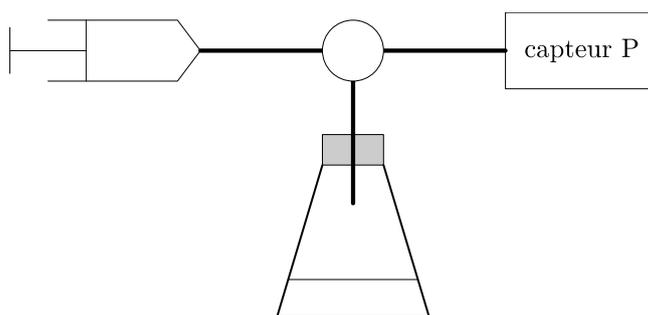


Figure 6

Sous cette pression P_i , 60 mL de CO_2 gazeux sont placés dans la seringue et injectés dans l'erlenmeyer. La température est maintenue constante à $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Un état d'équilibre est rapidement atteint et une pression totale $P = 1032 \text{ hPa}$ est mesurée.

Q 34. Déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine dans les conditions de l'expérience.

Q35. Donner la valeur, à l'équilibre chimique, du quotient réactionnel de la réaction (I.2) dans les conditions de l'expérience.

L'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain thermostaté et, à l'équilibre chimique, la pression totale P est mesurée pour différentes températures θ et les quotients réactionnels à l'équilibre $Q_r(\text{eq})$ sont déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

θ ($^\circ\text{C}$)	26	31	36	41	46	51
$Q_r(\text{eq})$	42	24	16	12	8×10^{-3}	5×10^{-3}

Tableau 2

Q 36. Dédurre de ces résultats la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2). Commenter.

Suivi par titrage de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par différentes solutions basiques

Deux solutions basiques sont utilisées :

- une solution aqueuse de soude de concentration voisine de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- une solution aqueuse d'éthanolamine à une concentration voisine de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le protocole expérimental mis en œuvre est le suivant :

- introduire dans une burette de 25 mL le réactif titrant, de l'acide chlorhydrique de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- premier titrage des solutions basiques, prélever 2,0 mL de solution basique, les placer dans un bécher de 50 mL, ajouter 20 mL d'eau puis titrer par la solution acide ;
- deuxième titrage, reprendre le montage décrit ci-dessus (figure 6) et introduire, à l'aide de la seringue, 60 mL de dioxyde de carbone (pression $P_i = 1005 \text{ hPa}$, température $T_i = 21 \text{ }^\circ\text{C}$) dans 20 mL de la solution

basique ; agiter cinq minutes à température ambiante. La solution obtenue est notée S_{capture} . Prélever 2,0 mL de la solution S_{capture} et les verser dans un bécher, titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau ;

— troisième titrage, porter la solution restante, S_{capture} , à reflux une dizaine de minutes. Prélever à nouveau 2,0 mL de solution, les placer dans un bécher et la titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau.

Six courbes de titrages sont ainsi obtenues :

Solution basique	soude ($0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	éthanolamine ($0,50 \text{ mol} \cdot$
Figure	7	8
Premier titrage	Courbe (S1)	Courbe (E1)
Deuxième titrage	Courbe (S2)	Courbe (E2)
Troisième titrage	Courbe (S3)	Courbe (E3)

Un programme rédigé en langage Python a permis de tracer les courbes des figures 7 et 8 à partir des valeurs expérimentales stockées dans des listes. Ainsi, pour tracer la courbe (S2) sur la figure de gauche de la figure 7, deux listes de même taille V2 et PH2 sont utilisées. V2[i] et PH2[i] correspondent respectivement au volume de réactif titrant introduit et au pH de la solution lors de la mesure i.

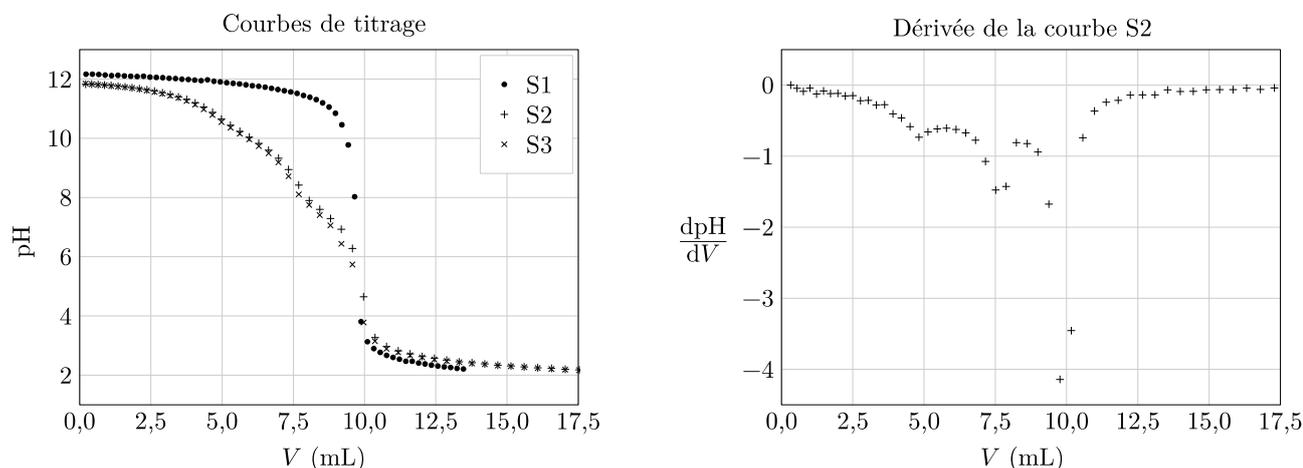


Figure 7 Résultats expérimentaux avec la soude

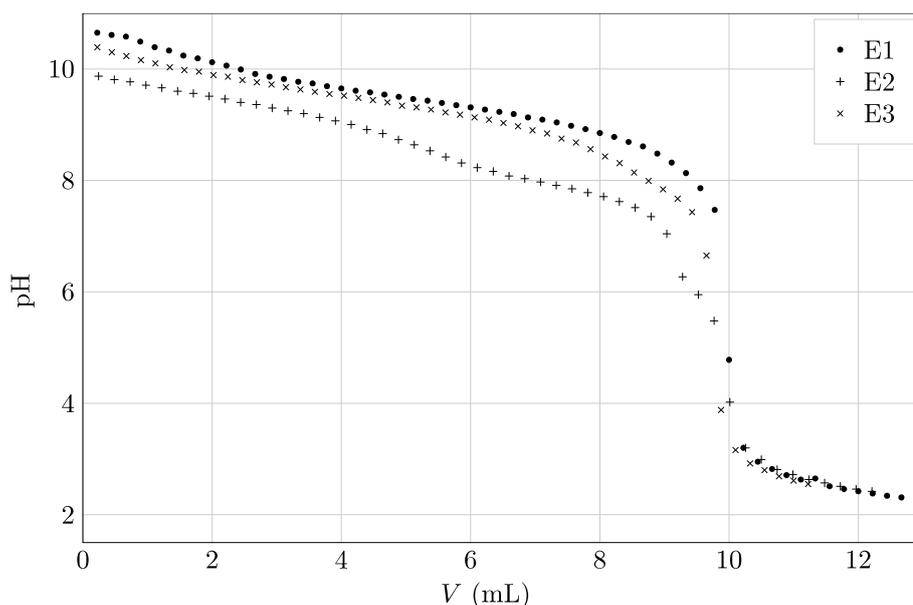


Figure 8 Résultats expérimentaux avec l'éthanolamine

Q37. Écrire en Python la fonction d'entête

```
def derive(V:list, pH:list) -> (list,list):
```

qui, à partir des valeurs expérimentales de volume et de pH, construit deux nouvelles listes permettant de tracer la courbe dérivée représentée à droite sur la figure 7. Écrire ensuite la fonction d'entête

```
def volequiv(V:list, dpH:list) -> float:
```

qui, à partir des deux listes produites par la fonction derive, détermine la valeur du volume correspondant à l'extrémum de la dérivée du pH.

L'application des fonctions précédentes aux données expérimentales de la courbe S2 fournit un résultat de 9,8 mL pour la fonction volequiv.

Q38. Écrire la ou les équations des réactions support du titrage, mises en jeu lors du second titrage pour la solution basique de soude (courbe S2).

Q39. Déterminer le pourcentage de dioxyde de carbone gazeux capté par la soude. Confronter ce résultat à celui obtenu question 14.

Q 40. Exploiter qualitativement les résultats expérimentaux pour conclure quant à la possibilité de relargage ou non du dioxyde de carbone soit par la solution aqueuse de soude, soit par la solution aqueuse d'éthanolamine.

Données

Constantes physiques

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Constantes d'acidité à 298 K

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\text{p}K_A$	9,2	6,2	10,3

Masses molaires atomique et moléculaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Éthanolamine	Argent	Eau	Ammoniac	Oxyde d'éthylène	Dioxyde de carbone
61	108	18	17	44	44

Informations diverses

— L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est de 1,02.

— Le rayon atomique de l'argent vaut 160 pm.

Enthalpies standard de formation à 298 K

	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	 (g)
$\Delta_f H^\circ$	50	0	-50