

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE**EPREUVES REGIONALES 2000**

ACADEMIE DE NANCY-METZ .

DUREE DE L'EPREUVE : 2 h 30NOM et Prénom : M - Mlle.....Sexe : M. F.

ETABLISSEMENT :Ville :CLASSE :

ADRESSE PERSONNELLE :

Tél. :Date de naissance : / / 19.....

*Cette partie doit être impérativement remplie et avec SOIN.***RECOMMANDATIONS GENERALES : il est demandé de lire avec attention les questions posées et d'y répondre avec précision et concision dans le cadre imposé.***L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée.**Les quelques calculs seront faits à la main. Une bonne approximation sera suffisante pour que le résultat soit considéré comme correct.***THEME I : AUTOUR DES GAZ SOLUBLES DANS L'EAU****I/ L'oxygène****1 - Quel est son pourcentage en masse dans la croûte terrestre ?**

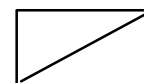
| | | | | | |
|---|----|----|----|----|----|
| 5 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 |
|---|----|----|----|----|----|

Quel est son pourcentage en masse dans les océans ?

| |
|-------------------------------|
| $100 \cdot 16/18$ soit » 90 % |
|-------------------------------|

2 - Donner la composition de l'air en prenant en compte les espèces suivantes : O₂, N₂ et CO₂ (les valeurs proposées ci-dessous sont des pourcentages volumiques).

| | | | | |
|-----------------|------|-------|-------|-------|
| O ₂ | 80 | 52 | 20 | 30 |
| N ₂ | 47 | 20 | 69 | 80 |
| CO ₂ | 1,00 | 0,036 | 0,500 | 0,740 |



3 - Donner les deux formes moléculaires simples ne contenant que l'élément oxygène.

| | |
|-------|-------|
| O_2 | O_3 |
|-------|-------|

4 - Comment procède-t-on industriellement pour obtenir du dioxygène pur ?

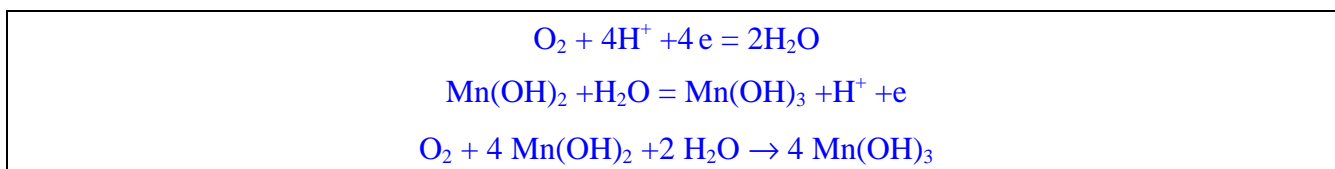
- *Liquéfaction de l'air puis distillation fractionnée*
- *Electrolyse de l'eau*

5 - Le dioxygène est faiblement soluble dans l'eau.

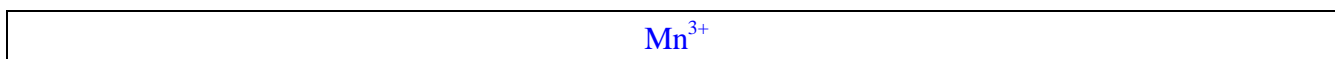
Pour déterminer la valeur de la solubilité du dioxygène dans l'eau, on utilise la méthode de WINKLER.
Description du mode opératoire :

- Remplir une fiole jaugée F de 250 ml avec l'eau à tester.
- Ajouter un gramme de chlorure de manganèse (II), 1 gramme d'iodure de potassium et 5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2 mol/L.
- Boucher la fiole : le niveau de la solution obtenue dans la fiole doit affleurer le bouchon pour qu'il n'y ait pas de dioxyde gazeux enfermé qui serait dosé.
- Agiter de temps à autre pendant une dizaine de minutes.
- Prélever alors 10 ml de la solution de la fiole F et ajouter à la place 10 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L. reboucher et agiter la fiole pour homogénéiser la solution.
- Constater l'apparition de la coloration due au diiode dissous.
- Prélever 100 ml de la solution et doser le diiode apparu à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $4,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

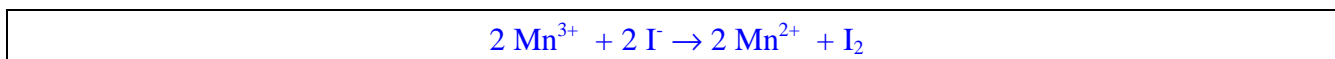
5.1 - Sachant qu'en milieu basique, le dioxygène dissous dans l'eau oxyde l'hydroxyde de manganèse (II) en hydroxyde de manganèse (III), écrire l'équation de la réaction correspondante. Cette réaction est assez lente mais totale.



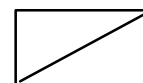
5.2 - Le mélange réactionnel est traité par une solution d'acide sulfurique. Sous quelle forme se trouve alors l'élément manganèse ?

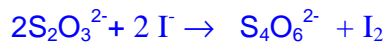


5.3 - Sous cette forme, le manganèse peut réagir très rapidement avec l'ion iodure. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.



5.4 - Montrer que le diiode est susceptible de réagir avec les ions thiosulfate. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.





Quel indicateur de fin de réaction peut-on utiliser et comment ?

Empois d'amidon ou thiodène ajouté juste avant l'équivalence

5.5 - Etablir la relation littérale entre le volume v de solution de thiosulfate de sodium versé (en ml) et la concentration $[\text{O}_2]_{\text{dissous}}$ en mol/L du dioxygène en solution.

$$n(\text{Mn}(\text{OH})_3 \text{formé}) = 4 \times n(\text{O}_2)$$

$$n(\text{I}_2) \text{ apparu} = 1/2 n(\text{Mn}^{3+}) = 2 \times n(\text{O}_2) = 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}} = 4 \times n(\text{O}_2)$$

$$V \times 4,0 \times 10^{-2} = 4 \times 100 \times [\text{O}_2]$$

$$[\text{O}_2] = V \times 10^{-4}$$

5.6 - Une expérience conduite à 20°C a nécessité un volume de thiosulfate $v = 13,6$ ml. En déduite la valeur de la concentration en dioxygène dans cette eau (en mol/L).

$$[\text{O}_2]_{\text{dissous}} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

5.7 - D'autres expériences conduites avec le même protocole mais à des températures θ différentes ont donné :

| | | | |
|-------------------|-------------|------|------|
| Température en °C | ≈ 0 | 10 | 30 |
| V / ml | 21,7 | 16,8 | 10,9 |

Quelle conclusion peut-on tirer de ces résultats ?

La solubilité de O_2 dans l'eau diminue lorsque la température augmente

5.8 - Citer un phénomène biologique mettant en jeu la solubilité du dioxygène dans l'eau et sa variation avec la température.

En été les poissons remontent à la surface

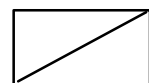
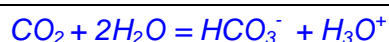
II / Le dioxyde de carbone

1 - Le pH de l'eau distillée au laboratoire est compris entre 5,5 et 6.

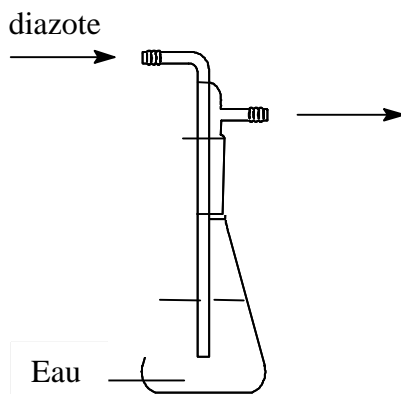
1.1 - Comment expliquer cette valeur ?

CO_2 est un acide faible peu soluble dans l'eau. L'atmosphère contient du dioxyde de carbone.

1.2. - Ecrire l'équation de la réaction correspondante.



1.3 - On réalise le montage ci-dessous :



1.3.1 - Comment varie le pH de l'eau ?

Le pH augmente

1.3.2 - Cette variation a-t-elle une limite ?

Le pH tend vers 7

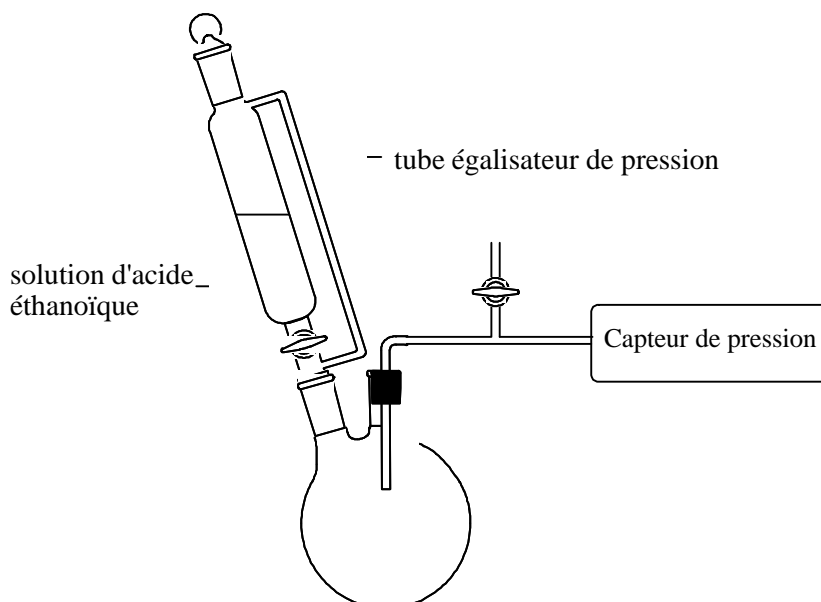
2 - On réalise l'expérience suivante :

L'ampoule de coulée de capacité 20 ml contient une solution d'acide éthanoïque de concentration 0,20 mol/L.

Le ballon contient initialement 210 mg d'hydrogénocarbonate de sodium et 50 ml d'eau.

On ajoute progressivement la solution d'acide éthanoïque en maintenant la température constante.

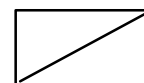
On mesure la variation de pression ΔP dans le ballon au moyen d'un capteur de pression.

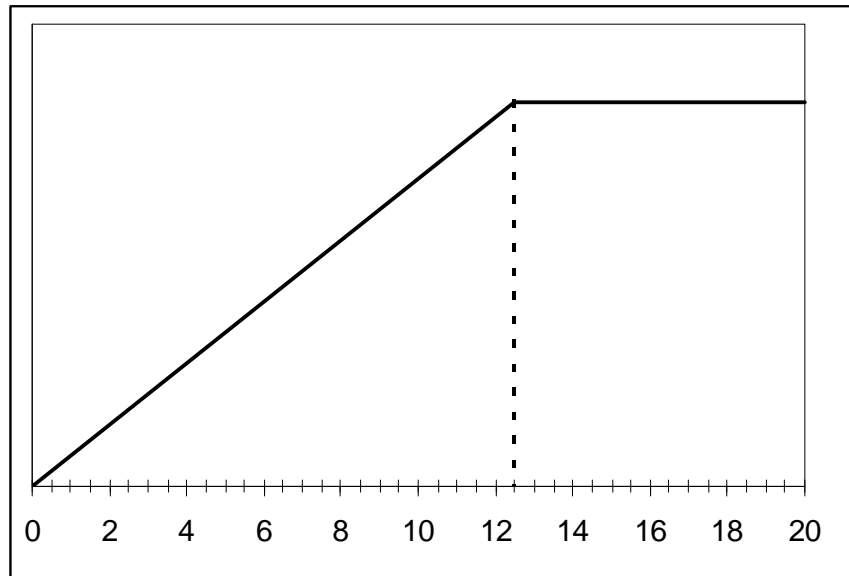


2.1 - Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu.



2.2. - Donner l'allure de la courbe $\Delta P = f(V)$.





3 - L'envoi d'hommes sur la **planète mars** pose de nombreux problèmes.

Pour préparer une telle expédition, un robot a été déposé à la surface de la planète Mars il y a quelques années.

3.1 - Quel était le nom de ce robot ?

Pathfinder

3.2 - En quelle année cette exploration de la planète Mars a-t-elle eu lieu ?

1997

3.3 - Quelle est la durée du voyage Terre-Mars ?

7 mois

3.4 - L'atmosphère de la planète mars est constituée essentiellement de dioxyde de carbone. Il n'y a pas d'eau à la surface de la planète Mars.

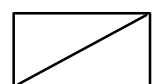
Sachant que la réaction de Sabatier permet la préparation d'eau et de méthane à partir du dioxyde de carbone, quel gaz les membres de l'expédition devraient-ils emporter avec eux pour mettre en œuvre la réaction de Sabatier ?

H_2
 $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$

3.5 - On suppose, pour simplifier, qu'un carburant auto est de l'heptane et qu'un véhicule consomme 8 litres de ce carburant pour parcourir 100 km. On suppose également que la combustion est complète. Ecrire l'équation de combustion complète.

$C_7H_{16} + 11 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 8 H_2O$

Sachant que la masse volumique de l'hydrocarbure est de 800g/l, quelle masse de CO_2 est produite lorsque le véhicule parcourt un kilomètre ?



| | | | |
|------|-------|--------------|-------|
| 10 g | 100 g | 200 g | 500 g |
|------|-------|--------------|-------|

$$\frac{64 \times 7 \times 44}{100} = 197 \text{ g}$$

Quel volume d'air sera consommé pour ce même parcours (volume molaire d'un gaz au voisinage des conditions ambiantes de température et de pression : 25 litres par mole).

| | | | | | |
|-------|--------------------------|------------------|--------------------|--|---|
| 100 l | 0,8 m³ | 2 m ³ | 0,2 m ³ | | $\frac{64 \times 11 \times 5 \times 25}{100} = 880 \text{ L}$ |
|-------|--------------------------|------------------|--------------------|--|---|

THEME 2 : LES ENGRAIS

Nous vous proposons d'étudier un **engrais** solide portant comme indications : Engrais NPK 17.17.17
 17 % d'azote total
 17% d'anhydride phosphorique P₂O₅
 17% d'oxyde de potassium K₂O.

I / N, P, K.

1.1 - Préciser sous quelles formes se présentent les éléments N, P et K dans cet engrais.

N : NH₃ ; NH₄⁺ ; NO₃⁻
P : PO₄³⁻ ; HPO₄²⁻ ;
K : K⁺

1.2 - Donner les expressions littérales permettant de déterminer les pourcentages massiques en phosphore et en potassium de cet engrais.

| | |
|---|---|
| $\%P = 17 \times \frac{2M(P)}{M(P_2O_5)}$ | $\%K = 17 \times \frac{2M(K)}{M(K_2O)}$ |
|---|---|

1.3 - Les nitrates sont en train de s'accumuler dans notre environnement. Dans l'organisme, ils peuvent être transformés en nitrites (NO₂⁻) qui peuvent entraîner la formation de nitrosamines cancérigènes.

Ecrire la demi-équation électronique de transformation des ions nitrate en ions nitrite en milieu acide.

$$NO_3^- + 2 e + 2 H^+ = NO_2^- + H_2O$$

1.4 - L'acide orthophosphorique H₃PO₄, fut découvert par Boyle à la fin du 19^{ème} siècle ; il obtint par combustion du phosphore, le décaoxyde de tétraphosphore, dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique.

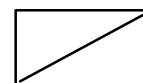
Ecrire et équilibrer les équations de ces deux réactions.

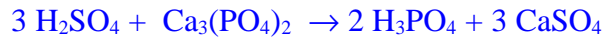
$$4 P + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

$$P_4O_{10} + 6 H_2 O \rightarrow 4 H_3PO_4$$

1.5 - Cet acide est obtenu industriellement par action de l'acide sulfurique et du phosphate de calcium.

Ecrire et équilibrer l'équation de cette réaction.





II - Dosage des ions nitrate.

Rappel du protocole opératoire.

On fait réagir à chaud une solution d'engrais avec des ions Fe^{2+} en excès; cet excès est dosé par des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- Préparation de la solution S1 d'engrais:

Peser avec précision une masse d'engrais voisine de 2 g; introduire dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre dans l'eau et ajuster au trait de jauge.

La masse d'engrais pesée est de 2,15 g.

- Préparation de la solution S2 d'ions Fe^{2+}

Peser une masse de sel de Mohr $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ équivalente à 0,1 mol environ. Dissoudre dans l'eau dans une fiole de 500 ml; compléter. On obtient la solution S2.

- Préparation de la solution S3 d'ions dichromate:

Préparer une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, à $\frac{5}{3} \times 10^{-2}$ mol/L. On obtient la solution S3.

- Etalonnage de la solution d'ions Fe^{2+}

Introduire, dans un bécher de 250 ml

- 10.00 ml de la solution S2,
- 50 ml d'eau,
- 10 ml d'acide sulfurique concentré,
- 10 gouttes d'un indicateur de fin de réaction

Doser à l'aide de la solution S3 :

Un dosage précis donne le virage et $V = 18,5$ ml.

- Action des ions Fe^{2+} sur la solution d'engrais:

Mettre dans un erlenmeyer de 250 ml

- 20,0 ml de la solution S1,
- 20,0 ml de la solution S2,
- 20 ml d'acide sulfurique concentré.

Porter à ébullition très légère pendant 5 minutes.

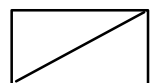
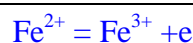
Refroidir, puis verser dans une fiole jaugée de 100 ml; ajouter 10 gouttes de la solution d'indicateur et compléter à 100 ml avec de l'eau.

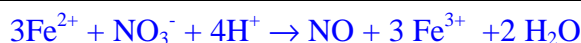
Doser à l'aide de la solution S3 :

Le virage est obtenu pour un volume $V_e = 16,0$ ml.

2.1 - Ecrire les demi-équations électroniques et les équations-bilan des réactions mises en jeu :

a. lors du mélange de S1 et S2





b. lors de l'introduction de S3.



2.2 - Pourquoi faut-il chauffer la solution d'engrais en présence des ions Fe^{2+}

La réaction est lente à température ambiante

2.3 - Déterminer la concentration de la solution S2 en ions Fe^{2+} .

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{eq}} = 1/6 n_0(\text{Fe}^{2+}) \quad \text{d'où} \quad [\text{Fe}^{2+}]_0 = \frac{6 \times \frac{5}{3} \times 10^{-2}}{10} \times 18,5 = 0,185 \text{ mol/L}$$

2.4 - Déterminer la quantité n (exprimée en mol) d'ions nitrate présents dans l'échantillon d'engrais de 2,15 g.

$$n(\text{NO}_3^-)_{\text{réagi}} = \frac{1}{3}(37 - 16) \times \frac{5}{3} \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{-3} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n = \frac{250}{20} \times 7,0 \times 10^{-4} = 8,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

III - Dosage des ions phosphates

L'acide phosphorique présent dans une boisson à base de cola peut être dosé par la même technique que celle utilisée pour doser les ions phosphate dans un engrais.

3.1 - Donner les domaines de prédominance des espèces H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} en fonction du pH.

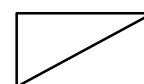


3.2 - Ni l'acide phosphorique ni les ions phosphate ne sont colorés. Quelle est la méthode utilisée pour réaliser leur dosage par spectrophotométrie visible ?

Former un complexe coloré entre les ions phosphate et un réactif convenable

3.3 - Le protocole utilisé pour le dosage est résumé dans le tableau suivant :

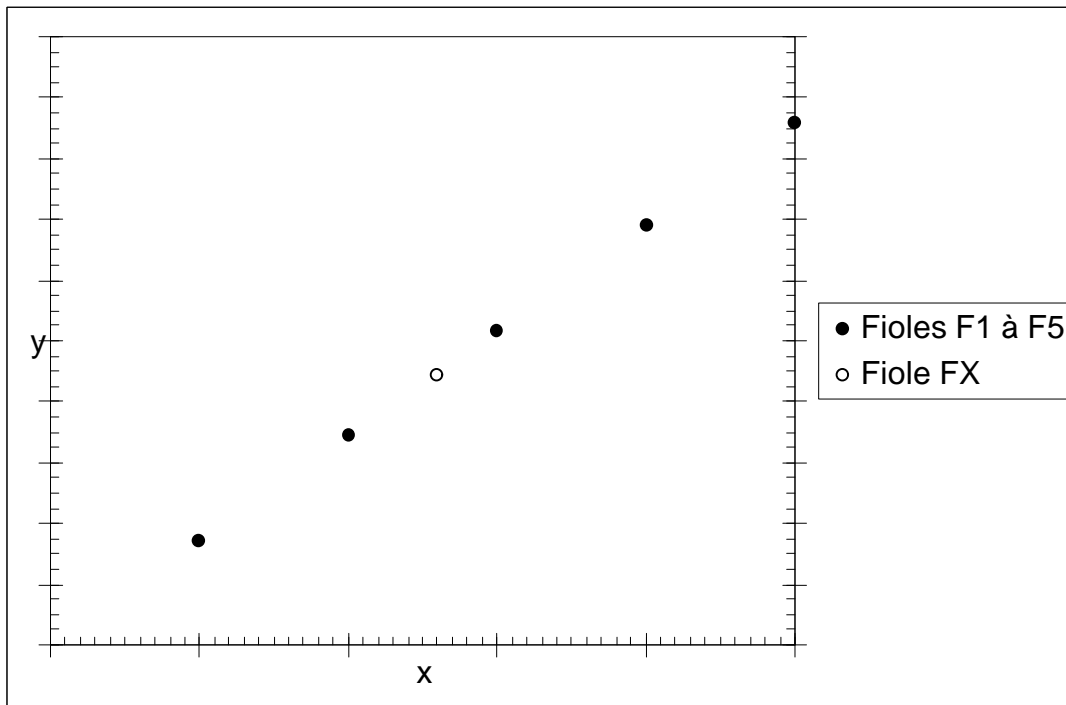
| Solution | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | FX |
|--|--------------|----|----|----|----|----|
| Volume de solution E (fioles F1 à F5) ou de solution de coca-cola dilué 10 fois (fiole FX) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 10 |
| Acide chlorhydrique | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Réactif vanadomolybdique | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Eau distillée | q.s.p. 50 ml | | | | | |



Solution E : solution de dihydrogénophosphate de potassium de concentration molaire $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L.

A partir de mesures spectrophotométriques, on peut tracer le graphe ci-dessous. Quelle est la grandeur y portée en ordonnée ?

Absorbance



3.4 - En plus des fioles F1 à F5, on a préparé une fiole F0. Indiquer la contenu de cette fiole F0 et son intérêt.

5 mL acide chlorhydrique ; 15 mL réactif vanadomolybdique et 35 mL d'eau

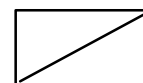
Intérêt : blanc

3.5 - Qu'est ce qui dans le mode opératoire permet de conclure que la méthode est utilisable aussi bien pour doser les ions phosphate que l'acide phosphorique.

On se place en milieu acide (voir domaines de prédominance)

3.6 - Quelle est la concentration de l'acide phosphorique dans le coca-cola ?

$(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,2 \times 10^{-3}$ mol/L



THEME 3 : L'EAU

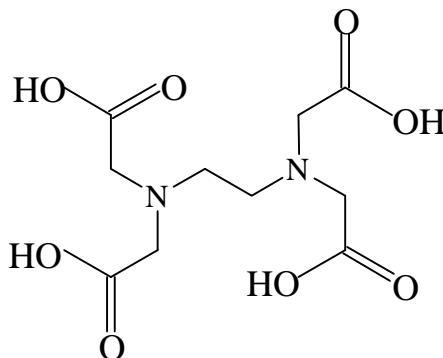
I - Etude de solutions aqueuses

Les ions Pb^{2+} peuvent être dosés par une technique volumétrique avec indicateur de fin de réaction.

1.1 - Quel réactif titrant utilise-t-on ?

EDTA

1.2 - Donner sa formule développée.



1.3 - Les cations responsables de la dureté des eaux peuvent également être dosés à l'aide du même réactif titrant ? Quels sont ces cations ?

Ca^{2+} et Mg^{2+}

1.4 - Pourquoi n'a-t-on pas dosé les ions plomb éventuellement présents dans une eau de consommation par cette technique alors qu'elle est parfaitement applicable au dosage des ions responsables de la dureté de l'eau.

Concentration trop faible

1.5 - Les possesseurs d'adoucisseur d'eau doivent périodiquement acheter un sel pour le bon fonctionnement du dispositif.

Nature du sel ?

Chlorure de sodium NaCl

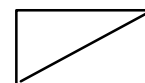
Quel est le rôle de ce sel ?

Régénération des résines échangeuses d'ions

1.6 - Citer deux inconvénients des eaux dures.

Tartre

Précipitation des savons



1.7 - La détermination de la concentration des ions plomb dans une eau de consommation se fait par une méthode électrochimique : la redissolution anodique.

L'exploitation des résultats expérimentaux se ramène à la lecture de la valeur d'un pic d'intensité électrique dont le maximum est proportionnel à la concentration initiale du cation en solution.

Le tableau ci-dessous donne les intensités de pics mesurés lorsque l'opération est effectuée sur une eau de distribution urbaine puis sur la même eau à laquelle on a ajouté des sels de plomb provoquant ainsi une variation ΔC de la concentration de ce métal (méthode de l'incrément connu).

| | | | |
|--|------|------------------|--------------------|
| ΔC (mol.L ⁻¹) | 0 | 10 ⁻⁸ | 2×10 ⁻⁸ |
| I correspondant au pic du plomb en μA | 1,56 | 1.88 | 2,20 |

En déduire la valeur de la concentration molaire des ions plomb dans cette eau ?

$$[Pb^{2+}] = \frac{1,56}{2,20 - 1,88} \times 10^{-8} = 5,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

1.8 - Quel nom porte l'intoxication chronique par le plomb ?

Le saturnisme

1.9 - Quelle est la valeur de la concentration massique maximale de plomb autorisée dans l'eau potable ?

| | | | | |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 0,5 $\mu g.L^{-1}$ | 5 $\mu g.L^{-1}$ | 20 $\mu g.L^{-1}$ | 50 $\mu g.L^{-1}$ | 100 $\mu g.L^{-1}$ |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|

2 - L'eau au quotidien

2.1 - On donne dans le langage courant plusieurs "qualificatifs" à l'eau. Préciser les noms et formules chimiques des constituants principaux de ces eaux :

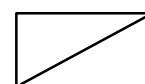
| | Nom | Formule |
|---------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Eau de Javel | Ion hypochlorite | ClO ⁻ |
| Eau lourde | Oxyde de dideutérium | D ₂ O |
| Eau oxygénée | Peroxyde d'hydrogène | H ₂ O ₂ |
| Eau régale | Acides chlorhydrique et nitrique | HCl et HNO ₃ |
| Eau douce | Eau (pas de sels dissous) | H ₂ O |
| Eau de chlore | Dichlore | Cl ₂ |
| Eau dure | Ions calcium et magnésium | Ca ²⁺ et Mg ²⁺ |
| Eau forte | Acide nitrique | HNO ₃ |

2.2 - Une eau minérale a-t-elle une résistivité

| | |
|------------------------------------|--|
| supérieure à celle de l'eau pure ? | |
| inférieure à celle de l'eau pure ? | |

Pourquoi ?

Ions en solution



2.3 - Pourquoi les saumons, poissons fragiles, préfèrent-ils l'eau vive et froide des torrents ?

Concentration en dioxygène dissous importante

2.4 - Quel est le principe de fonctionnement d'un autocuiseur ?

$P=1,1 \text{ bar} \Rightarrow \theta_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) > 100 \text{ }^\circ\text{C}$

3 - La Lorraine détient le monopole national de production d'un grand produit intermédiaire de la chimie minérale. Quel est ce produit ? Où est-il fabriqué ?

Carbonate de sodium Na_2CO_3

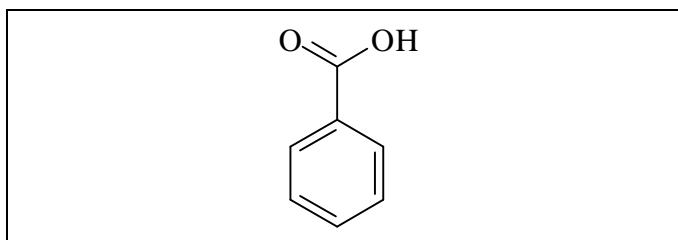
Dombasle et La Madeleine

Quelles en sont les matières premières ?

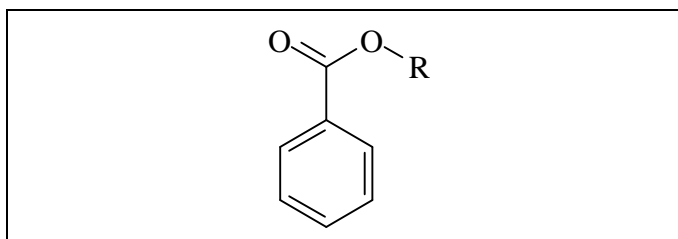
NaCl et CaCO_3

THEME 4 : ATOUR DU BENJOIN

1 - Donner la formule de l'acide benzoïque



2 - Donner la formule générale d'un ester de l'acide benzoïque



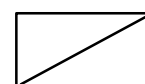
Pour déterminer les quantités n_1 et n_2 (exprimées en mol) respectives d'acide benzoïque et d'un ester de l'acide benzoïque présentes dans un échantillon de benjoin de masse 0,50 g, on a réalisé trois dosages. Pour chacun des dosages, le réactif titrant est une solution d'acide sulfurique de concentration molaire $C_a = 0,32 \text{ mol/L}$.

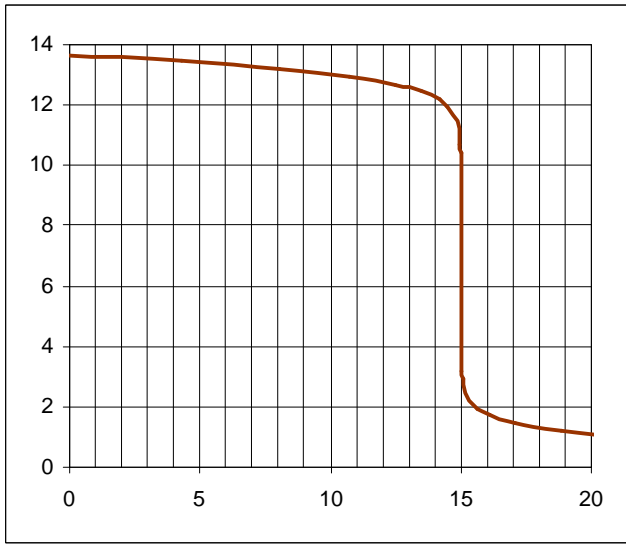
Les solutions titrées sont respectivement :

- 20 ml d'une solution S de potasse alcoolique (Dosage N°1)
- 20 ml de la solution S de potasse alcoolique à laquelle on a ajouté 0,50 g de benjoin (Dosage N°2)
- 20 ml de la solution S de potasse alcoolique à laquelle on a ajouté 0,50 g de benjoin. La solution a été chauffée à reflux puis refroidie (Dosage N°3)

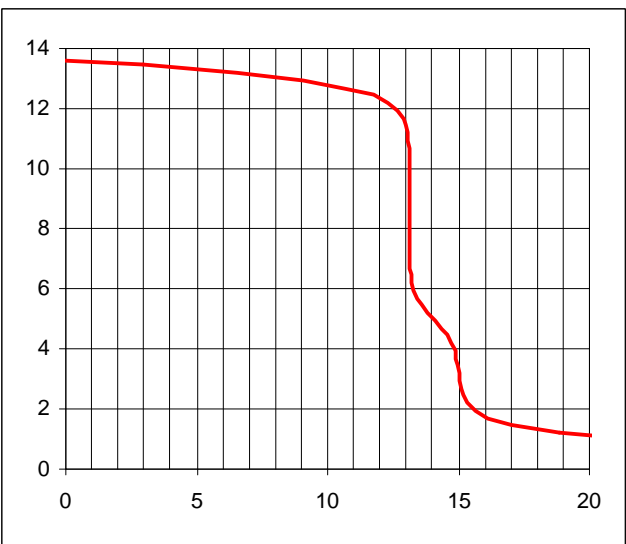
Après avoir associé à chacun de ces dosages une des trois courbes $\text{pH}=\text{V}(\text{réactif titrant})$, déterminer les valeurs de n_1 et n_2 .

| | | |
|--|--|---|
| $n_1 = 2 \times (15 - 13) \times 0,32 \times 10^{-3}$ $= 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $n_1 + n_2 = 2 \times (15 - 12) \times 0,32 \times 10^{-3}$ $= 1,92 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $n_2 = 0,64 \times 10^{-3} \text{ mol}$ |
|--|--|---|

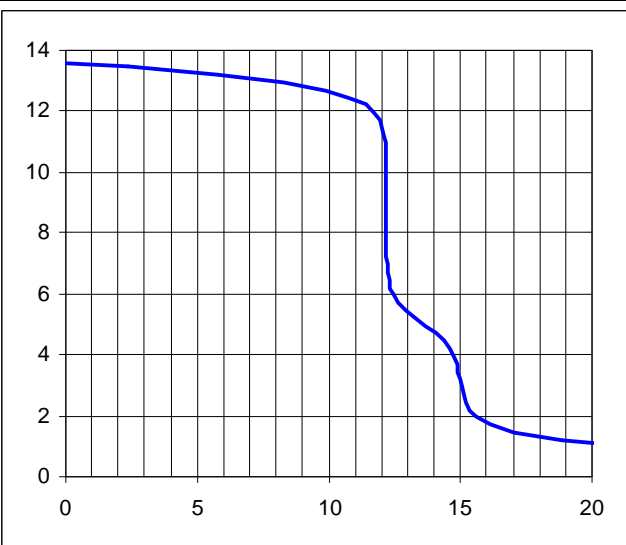




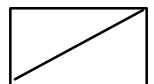
Dosage N°.....1.....



Dosage N°.....2.....



Dosage N°.....3.....



3 - Le benjoin est utilisé en pharmacie pour 3 propriétés particulières : balsamique, astringente, émolliente .Définissez chacun de ces termes :

| | |
|---------------|--|
| balsamique : | propriété d'exhaler une odeur agréable et pénétrante |
| astringente : | qui resserre les tissus ou diminue la sécrétion |
| émolliente : | qui relâche, ramollit les tissus enflammés |

4 - L'extraction de l'acide benzoïque du benjoin se fait par de la potasse en solution dans un solvant organique . Lequel ? Pourquoi utilise-t-on ce solvant ?

| |
|---|
| Solvant utilisé : éthanol |
| Pourquoi ? : solvant de KOH et de l'ester |

5 - La "**BALSOFUMINE**" est un médicament courant de traitement des affections pulmonaires banales (rhume, rhinite, rhinopharyngite) .Sur l'emballage de ce produit, on y trouve le renseignement suivant :

Solution pour inhalation par fumigation ; pouvez vous définir ces termes ?

| |
|---|
| Inhalation : absorption par les voies respiratoires |
| Fumigation : production de fumées |

6 - La fiche d'identification de ce médicament donne la composition suivante (pour 100 g de solution) :

- Teinture de benjoin : 10 g
- Teinture d'eucalyptus : 60 g
- Huile essentielle de lavande : 1 g
- Huile essentielle de thym : 1 g
- Excipient

Quel est ici le rôle de l'excipient ?

| |
|---------|
| solvant |
|---------|

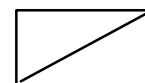
L'excipient utilisé est un produit courant . Quel est à votre avis ce composé ?

| |
|---------|
| éthanol |
|---------|

THEME 5 : A PROPOS DES PHEROMONES / SYNTHESE DE L'OCTAN-2-ONE

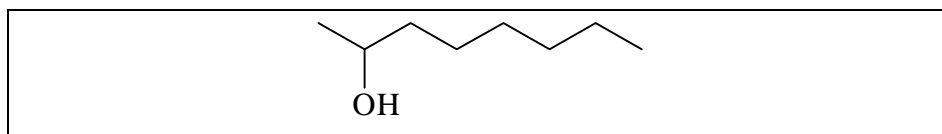
I/ Quelques questions

1 - La synthèse de l'octan-2- one est réalisée à partir de l'octan-2-ol ; cette molécule existe sous forme de 2 énantiomères .Quelle particularité présente cette molécule ?



Activité optique ou Chiralité ou carbone asymétrique

Ecrire la formule semi-développée de l'octan -2- ol.



Calculer sa masse molaire

$$M = 130 \text{ g/mol}$$

2 - La transformation octan -2- ol \rightarrow octan -2- one, réalisée en milieu acide, est-elle :

une réaction acido-basique ?

une réaction d'oxydo-réduction ?

3 - L'eau de JAVEL est obtenue en faisant barboter du dichlore gazeux dans une solution alcaline de soude, réaction au cours de laquelle l'élément Cl se "dismute".

Définir une réaction de dismutation.

Réaction au cours de laquelle un même élément est à la fois oxydé et réduit

Ecrire l'équation de la réaction entre Cl_2 et l'ion OH^- .



4 - L'addition d'acide chlorhydrique HCl à une solution d'eau de JAVEL aboutit à un dégagement de Cl_2

Ecrire la réaction correspondante.



L'eau de JAVEL peut être ensuite dosée par **iodométrie**. Quel composé solide (utilisé dans un autre TP Olympiades) faut-il dissoudre dans cette solution pour réaliser un dosage iodométrique ?

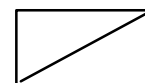
Sa formule chimique : KI

Réactif chimique utilisé ultérieurement ? Thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

5 - Donner une **définition littérale exacte** du rendement de la transformation octan -2- ol (noté en abrégé OL) \rightarrow octan -2- one (notée ONE).

$$\text{Rendement } R : = \frac{n(\text{ONE})}{n_0(\text{OL})}$$

En fait R **peut se réduire ici** au rapport des masses $m_{\text{ONE}} / m_{\text{OL}}$ de la masse d'octan-2 one recueillie et de la masse initiale d'octan-2-ol utilisée.



$$\text{Expliquez pourquoi : } R = \frac{n(\text{ONE})}{n_0(\text{OL})} = \frac{m(\text{ONE})}{M(\text{ONE})} \times \frac{M(\text{OL})}{m_0(\text{OL})} \approx \frac{m(\text{ONE})}{m_0(\text{OL})}$$

Les opérations de purification et de séparation utilisées au cours de cette synthèse sont :

- **opérations de lavage** avec des solutions de NaHSO_3 , de NaCl , de NaHCO_3 .
- **décantation** des 2 phases aqueuse et organique dans une ampoule de coulée.
- **filtration** sur BUCHNER.

En quoi ces opérations agissent-elles sur le rendement ?

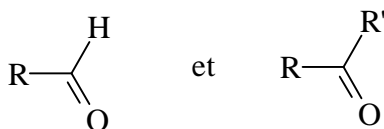
Pertes de produit au cours de chaque opération. Le produit est légèrement soluble dans la phase aqueuse.

II/ Sur les résultats de la synthèse

1 - Pour caractériser l'octan -2- one, on réalise un composé caractéristique réagissant avec la 2,4 -DNPH dont le nom est 2,4 - dinitrophénylhydrazine. La 2,4 DNPH sert à caractériser quelles fonctions organiques ?

Nom de ces fonctions : aldéhyde et cétone

Formule de ces fonctions :



Quelle est la couleur du composé obtenu à la 2,4 -DNPH avec l'octan-2-one ?

Jaune-orange

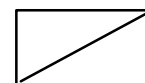
Comment caractérise-t-on le composé obtenu ?

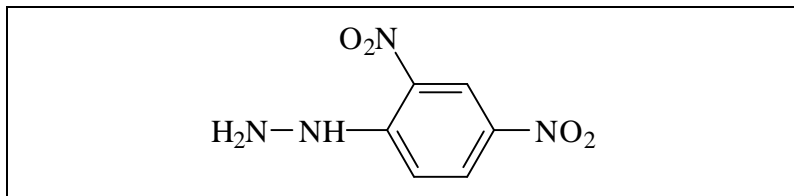
C'est un solide que l'on caractérise par sa température de fusion.

Quel est le nom de l'appareil utilisé ?

Banc KOFLER ou tube de THIELE

2 - L'hydrazine a pour formule $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, le radical phenyl $\text{-C}_6\text{H}_5$. Ecrire la formule semi-développée de la 2,4- DNPH.





3 - L'hydrazine et ses dérivés méthylés (MMH et UDMH) sont utilisés par l'industrie spatiale. Pour quel usage précis ?

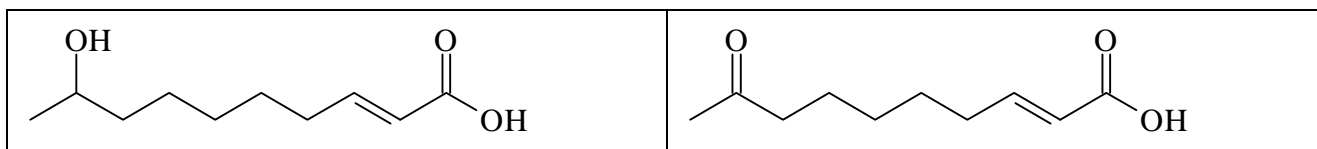
carburant

III/ Structures, Caractéristiques, modes d'action des phéromones

1 - Chez l'abeille domestique, on trouve, entre autres, ces deux phéromones :

- (1) - l'acide 9-oxodéc-2-énoïque (Substance royale chez la reine des abeilles)
- (2) - l'acide 9-oxodéc-2-énoïque

Ecrire la formule semi-développée de ces 2 composés.



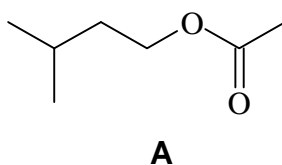
2 - Quelles sont les 2 grandes catégories de phéromones ?

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1de déclenchement | 2modificatrices |
|-------------------------|-----------------------|

Donnez de manière précise les modifications induites par chacune de ces 2 catégories .

| | |
|--|--|
| 1 Changement de comportement de la cible | 2 Modifications physiologiques chez la cible |
|--|--|

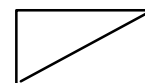
3 - Une phéromone d'alarme **A** sécrétée par l'abeille a la structure suivante :

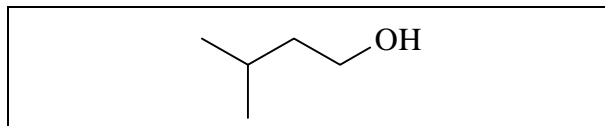


Quelle fonction reconnaissez vous ?

ester

Ecrire la formule semi-développée du 3-méthyl-butan-1-ol connu sous le nom d'alcool isoamylique.





Proposer une synthèse très simple du composé **A** en précisant également le nom des réactifs, le catalyseur éventuel, l'influence de la température ainsi que le nom en nomenclature systématique de cette phéromone.

| | |
|----------------------------|--|
| Nom des réactifs : | 3-méthylbutan-1-ol et acide éthanöi que |
| Catalyseur , température : | acide (sulfurique) et température élevée |
| Nom : | éthanoate de 3-méthylbutyle |

4 - Dans la documentation sur les phéromones vous est présenté un piège biologique spécifique du "ver de prunes". Expliquez avec précision son mode d'action ainsi que sa spécificité.

- Produit par les femelles pour attirer les mâles
- Glue (piège)
- Propre à une espèce

Ce parasite des prunes est connu sous un nom "savant " .

Nom : Carpocapse

Ce nom est issu de 2 mots grecs : **carpos** (fruit) et **capsis** (action de dévorer). Comment qualifie-t-on un oiseau se nourrissant essentiellement de fruits ?

Frugivore ou carpophage

5 - Le bombykol, première phéromone isolée, est un attracteur sexuel d'un papillon, le bombyx du mûrier. Des études ont montré que le bombyx mâle est capable de détecter des traces infimes de bombykol sécrétée par le bombyx femelle à une concentration de l'ordre de **200 molécules /m³** ...! Quel nez pensez vous ! Tout faux , ce sont ses antennes qui sont les récepteurs olfactifs !

Un peu d'humour maintenant ! Chaque femelle bombyx libère dans l'atmosphère 4.10^{-8} g de bombykol ($M : 252 \text{ g.mol}^{-1}$) .5 bombyx femelles parlent "chiffons" en faisant les soldes d'été dans le magasin d'usine de la firme HERMES situé dans la région RHONE-ALPES....!

Quel est le point commun entre HERMES et le bombyx.....!!!!

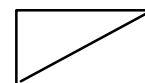
Point commun : La SOIE

6 - Un bombyx mâle est en vol de reconnaissance dans un rayon de 10 km du magasin...!! En admettant que le bombykol diffuse de manière uniforme dans toutes les directions de la demi-sphère centrée sur le magasin, recherchez s'il parviendra à "décoder" ce pressant appel à rencontre"!!!!

Pour un calcul rapide... mais néanmoins sérieux, on fera les approximations suivantes :

$$\pi/3 \approx 1 ; M_{\text{bombykol}} \approx 250 \text{ g.mol}^{-1}$$

Indice : Bombyx mâle arrivera avant la fermeture du magasin ..pour régler le montant des achats !!!!



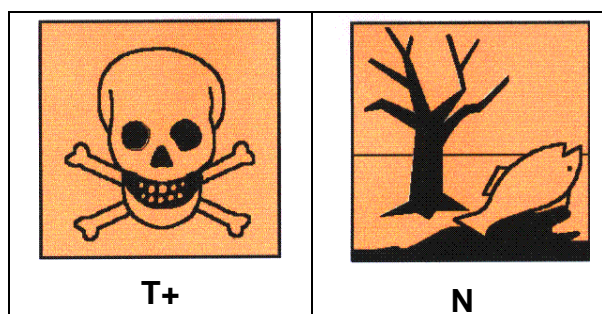
$$\frac{5 \times 4 \times 10^{-8} / 250}{\frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi R^3} \times 6 \times 10^{23} = \frac{5 \times 4 \times 10^{-8}}{\frac{10^3}{2} \times \frac{1}{3} \pi 10^{12}} \times 6 \times 10^{23} = 240 \text{ molécules/m}^3 > 200$$

THEME 6 : AUTOUR DU TRAITEMENT DE DECHETS MINERAUX

Les déchets traités étaient obtenus en mélangeant du dichromate de potassium en excès, du sel de Mohr et de l'acide sulfurique concentré.

Les espèces à éliminer seront donc les ions dichromate, les ions fer (III), les ions chrome (III) et les ions hydronium en excès.

1 - Les flacons de dichromate de potassium portent les pictogrammes suivants :



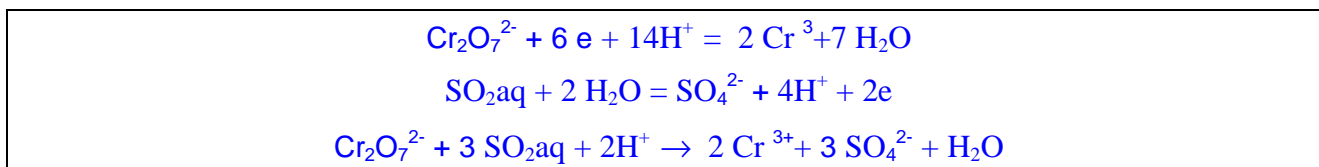
Que signifient-ils ?

| | |
|--------------|--------------------------------|
| Très toxique | Dangereux pour l'environnement |
|--------------|--------------------------------|

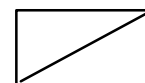
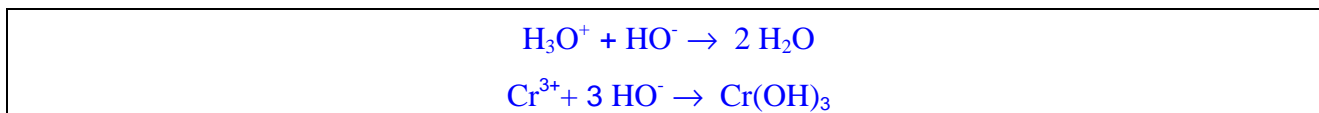
2 - Dans le cadre de la protection de l'environnement, les rejets en chrome (VI) des installations classées sont limitées à (choisir la réponse adéquate) :

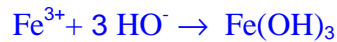
| | |
|-----------|-------------------------------------|
| 0 mg/L | <input type="checkbox"/> |
| 0,05 mg/L | <input type="checkbox"/> |
| 0,1 mg/L | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 5 mg/L | <input type="checkbox"/> |
| 50 mg/L | <input type="checkbox"/> |

3 - L'excès de dichromate de potassium est éliminé par une solution de sulfite de sodium. Sachant que le déchet traité est fortement acide, quelle est l'équation de la réaction qui sera observée (justifier votre réponse) ?



4 - Après avoir éliminé l'excès d'oxydant, vous avez ensuite éliminé l'excès d'ions hydronium et précipité les hydroxydes métalliques. Donner les équations-bilan des réactions observées.





5 - Lors de l'élimination de l'acide excédentaire et de la précipitation des hydroxydes, nous avons utilisé de l'hydroxyde de sodium dont l'emploi était aisé ; vous avez peut-être eu quelques difficultés pour filtrer le précipité obtenu. Dans l'industrie, on remplace l'hydroxyde de sodium par de l'hydroxyde de calcium ou chaux.

- Quelle est la formule de l'hydroxyde de calcium ?



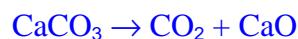
- Pourquoi est-il intéressant de l'utiliser pour agglomérer plus facilement le précipité?

La précipitation de Ca SO_4 entraîne la précipitation des hydroxydes métalliques

- A côté de l'hydroxyde de calcium ou chaux éteinte, il existe de la chaux vive. Quelle est sa formule ?



- Quelle réaction a lieu dans un four à chaux ?



6 - Pour contrôler l'efficacité du traitement effectué sur les ions fer (III), on utilisait le fait que ces ions forment un complexe coloré avec les ions thiocyanate. Quelle est la formule de cet ion ?



7 - Après filtration les boues d'hydroxydes métalliques ne peuvent pas être mises directement en décharge. Quelle(s) opération(s) doit-on leur faire subir avant de les transformer en déchets ultimes ?

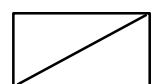
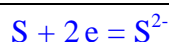
Inertage ; stabilisation

8 - Vous avez assisté à une conférence présentant le retraitement des déchets. Quelle est le nom de l'entreprise régionale qui retraitait les déchets et quelle est sa localisation géographique ?

CEDILOR à Malancourt

9 - Des essais actuellement menés visent à valoriser certains déchets minéraux.
Etude du cas d'une solution (S) fortement acide contenant des ions Fe^{2+} et Zn^{2+} .
Une des étapes du traitement met en jeu l'action des ions sulfure S^{2-} .

9.1 - Les ions sulfure sont obtenus par action d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium sur le soufre. Donner l'équation de la réaction sachant qu'on obtient aussi des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.





Soit



9.2 - Les traitements subis par la solution (S) sont successivement :

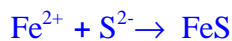
- Ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH voisin de 3.

Donner l'équation de la réaction qui a lieu :



- Ajout de la solution d'ions sulfure pour obtenir une précipitation sélective et totale du sulfure de zinc.

Ecrire l'équation de la réaction à éviter :



- Filtration
- Traitement du filtrat par une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH = 9.

Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu :



- Filtration

Quelle est la valorisation prévue pour les deux solides obtenus ?

Respectivement métallurgie du fer et du zinc

Qu'appelle-t-on grillage d'un sulfure ? Donnez un exemple.

Conversion du sulfure en oxyde (cas du fer) ou en métal (cas du cuivre) par action de O₂

A quoi sert cette opération ?

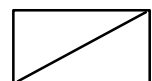
Étape intermédiaire dans la métallurgie de certains métaux

THEME 7 : A PROPOS DES CRISTAUX LIQUIDES

1 - Compléter les phrases suivantes :

- Ce qui distingue les solides cristallins des liquides classiques, c'est...

L'existence d'un ordre à longue portée



- Dans les cristaux liquides, au contraire, la matière est organisée avec un...

Ordre à courte portée

- Les différents états possibles d'un cristal liquide sont nommés...

Nématique et smectique

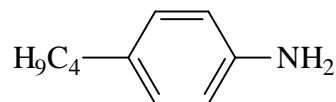
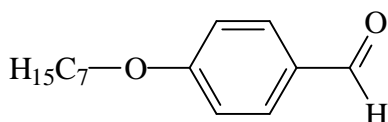
2 - Sur quel composé furent observées pour la première fois les propriétés spécifiques du cristal liquide ?

Nonanoate de cholestéryle

3 - Vous avez préparé un cristal liquide à partir des 2 réactifs :

- 4 - heptyloxybenzaldéhyde
- 4 - butylaniline

En écrire la formule semi-développée.



4 - Quelles sont les fonctions particulières portées par ces molécules et qui entrent en réaction lors de cette synthèse ?

Fonctions aldéhyde et amine (primaire)

Quelle est la nature de cette réaction : addition, polymérisation, ... autre ?

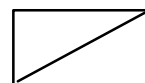
condensation

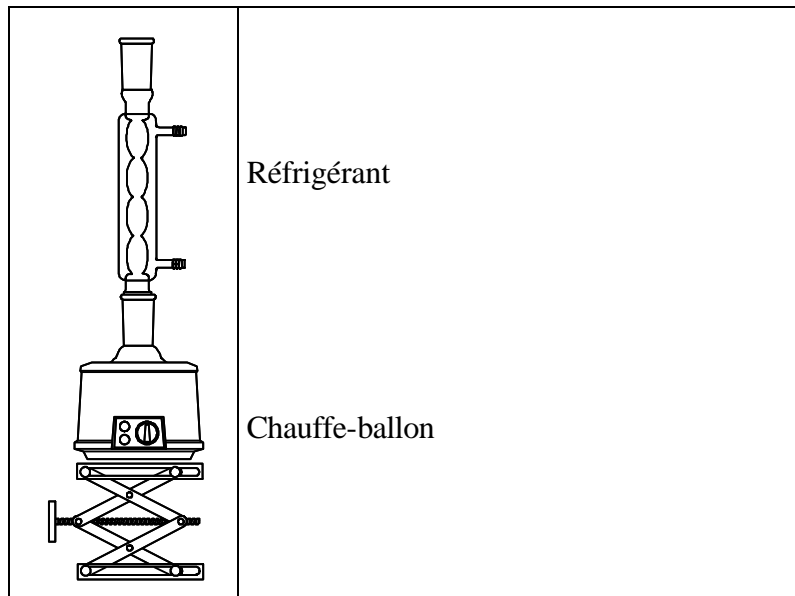
5 - Pour réaliser cette réaction, vous avez utilisé un dispositif particulier, très fréquent en chimie organique.

En donner le nom.

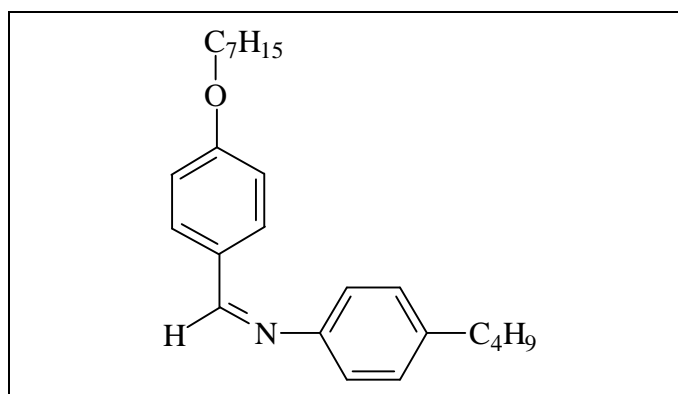
chauffage à reflux

Le représenter à l'aide d'un schéma annoté.

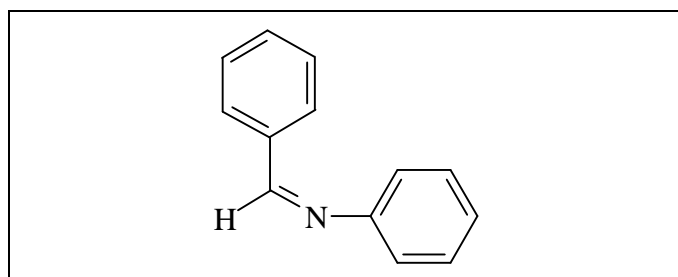




6 - Donner la formule semi-développée du cristal liquide obtenu.



Une séquence de cette molécule présente une particulière rigidité. Laquelle ?

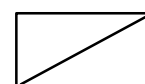


7 - L'intérêt actuel des cristaux liquides repose sur leur comportement particulier vis-à-vis d'un phénomène physique. Lequel ?

Lumière

Citer au moins deux applications actuelles des cristaux liquides.

| |
|-----------------------|
| Afficheurs numériques |
| Thermométrie |
| Ecrans |



Pour leur fonctionnement, on peut se contenter de piles de faible capacité ; pourquoi ?

Faible consommation d'énergie (contrairement aux LED)

8 - Qu'obtient-on si l'on porte à haute température un mélange de calcaire, de silice et de carbonate de sodium (avec éventuellement quelques autres minéraux en faible quantité) ?

verre

9 - Si le mélange précédent comporte en plus une forte proportion d'oxyde de plomb, quel est le produit obtenu ?

cristal

10 - Sur la plate-forme pétrochimique de Carling - Saint Avold, on produit un polymère transparent comme le verre. Quel est son nom commercial ?

ALTUGLAS

Quel est le sigle de sa nature chimique ?

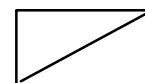
P.M.M.A.

THEME 8 : ATOUR DE LA CONFERENCE «CHIMIE ET ARCHEOLOGIE DES METAUX, LA SCIENCE AU SERVICE DU PATRIMOINE»

La plupart des métaux sont extraits de matières plus ou moins stables : leurs minerais formés par leurs oxydes et de leurs carbonates. La réduction des minerais permet la production de métaux caractérisés par leur instabilité, leur tendance naturelle à retourner à l'état primitif d'oxyde.

Un objet métallique enterré ou immergé retourne plus ou moins rapidement à son état d'oxyde. Cependant les processus de dégradation de l'objet sont ralentis sous terre ou au fond des océans, et un équilibre très fragile s'établit entre l'objet et son milieu d'enfouissement. Lorsque les archéologues exhument les objets métalliques, ils rompent brutalement cet équilibre et exposent ceux-ci à une dégradation rapide.

Cette corrosion est principalement provoquée par les chlorures : présents dans le sol et l'eau, l'élément chlore forme avec les métaux des chlorures particulièrement insolubles et difficiles à éliminer. Ils sont présents non pas seulement autour de l'objet ou dans la gangue des produits de corrosion, mais aussi à l'intérieur de l'objet au contact de l'épiderme où ils sont particulièrement actifs et dangereux pour le métal encore sain. Étonnamment sensibles à l'humidité et à l'oxygène, les chlorures de fer ou de cuivre se transforment dans ces conditions en oxydes métalliques et en acide chlorhydrique, celui-ci ensuite attaque le métal encore intact pour reformer des chlorures. C'est donc un mécanisme d'attaque cyclique du métal. Pire dans le cas des alliages cuivreux, les chlorures de cuivre s'hydratent pour donner des hydroxychlorures cuivreux et de l'acide chlorhydrique. Ainsi des objets métalliques remontés de l'épave du Titanic en 1987 et ne présentant qu'une légère oxydation de surface se minéralisèrent complètement en moins d'un mois puisqu'ils n'avaient pas été soumis à un traitement.



La conservation des objets nécessite donc une déchloruration. Pour les objets de fer ou de fonte elle est pratiquée par une dissolution des chlorures dans un bain de sulfite alcalin. D'autres méthodes utilisent des techniques électrolytiques : la mise en mouvement des particules chargées ou polaires permet d'extraire les chlorures.

Ces méthodes peuvent aussi être mises à profit dans le dégagement des produits de corrosion des pièces présentant un noyau métallique encore bien conservé par bullage entre le métal utilisé comme électrode et la gangue d'oxydes. Dans certains cas lorsque les produits de corrosion sont assez superficiels, on peut même réduire ceux-ci par électrolyse.

Des méthodes plus récentes permettent des résultats étonnants : il s'agit de traitement dans un réacteur à plasma. Dans un champ électrique de puissance on crée un plasma d'hydrogène le plus souvent. Les noyaux d'hydrogène très réactifs entrent dans de nombreuses réactions où les produits de corrosion sont réduits en produits de degré d'oxydation inférieure. On effectue ainsi une réduction tout à fait maîtrisée.

1 - Donner trois propriétés caractéristiques des métaux.

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--------------|
| Conduction de la chaleur | Conduction du courant électrique | Malléabilité |
|--------------------------|----------------------------------|--------------|

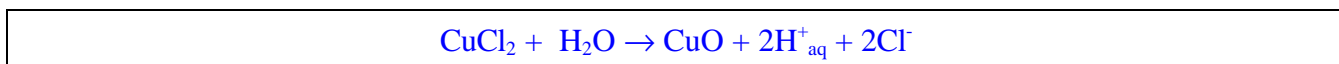
2 - Donner les différents éléments entrant dans la composition

| | |
|-------------|-----------------|
| d'un bronze | Cuivre et étain |
| d'un laiton | Cuivre et zinc |
| d'une fonte | Fer et carbone |

3 - Dans le texte, on parle de produits de corrosion des métaux, donner trois exemples différents de ces produits :

| | | |
|-----------|--------|------------------|
| Chlorures | Oxydes | hydroxychlorures |
|-----------|--------|------------------|

4 - En vous aidant du texte, écrire l'équation de la transformation du chlorure de cuivre en oxyde de cuivre II et en acide chlorhydrique.



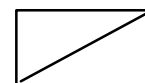
5 - Définir le terme d'épiderme pour un objet métallique corrodé.

| |
|--|
| Interface entre la partie corrodée et le métal |
|--|

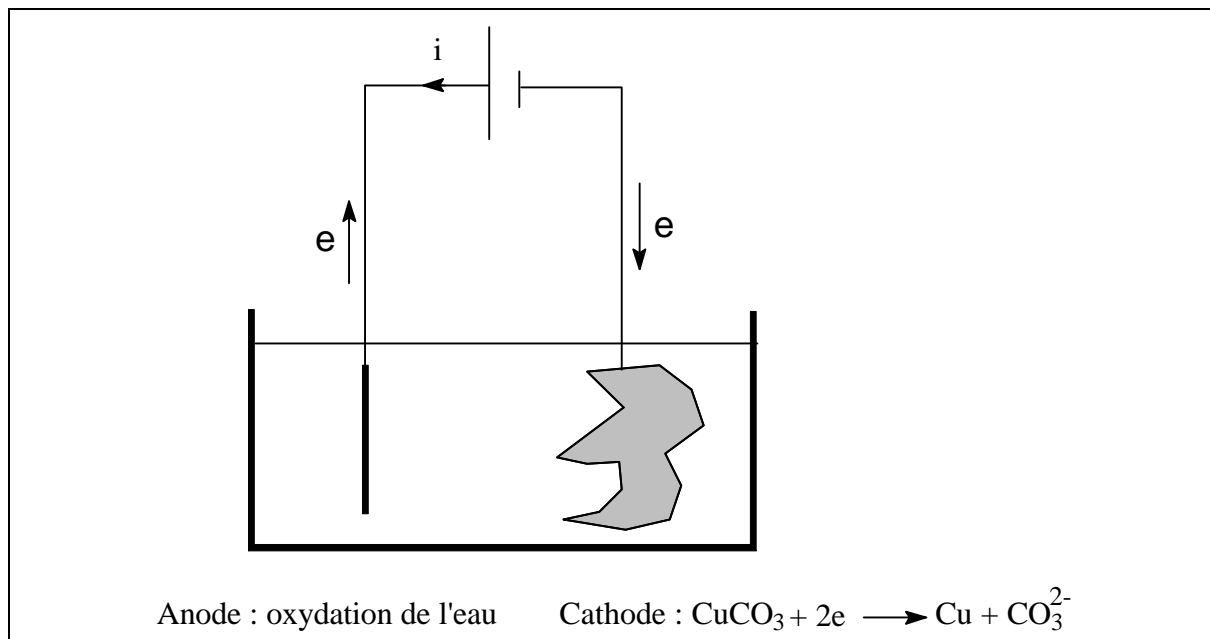
6 - Certains objets ne peuvent être totalement déchlorurés. Proposer une méthode physique permettant d'empêcher le mécanisme de destruction du métal et la stabilisation de l'objet.

| |
|-------------------|
| Vernis protecteur |
|-------------------|

7 - On souhaite réduire le carbonate de cuivre qui s'est formé sur la surface d'une statuette de bronze par électrolyse en cuivre métal. On dispose d'un générateur de courant continu, d'une électrode de



platine, la statuette assurera un rôle d'électrode. Proposer un montage pour effectuer cette opération. Préciser l'anode, la cathode, la réaction à la cathode.



8 - Expliquer succinctement ce qu'est un plasma.

Fluide constitué de molécules gazeuses, d'ions et d'électrons

9 - Quel est le réducteur utilisé pour réduire le minerai de fer en fonte ?

CO obtenu à partir de C

10 - Qu'est-ce qu'une fonte, un acier ?

Fonte : alliage fer - carbone avec jusqu'à 6% de C

Acier : alliage fer-carbone avec 2% de C

FIN DE L'ENONCE

