

NOTE :/.....

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

EPREUVES REGIONALES 2005

ACADEMIE DE NANCY-METZ

DUREE DE L'EPREUVE : 2 h 30

NOM 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.

Thème 1 : Culture générale, chimique et lorraine

1. La Lorraine est la seule région française productrice d'un grand intermédiaire de la chimie minérale. Quel est ce produit ?

Carbonate de sodium (Na_2CO_3)

2. Quelles en sont les matières premières ?

Calcaire ou carbonate de calcium (CaCO_3)

Sel ou chlorure de sodium (NaCl)

3. L'une de ces matières premières est exploitée du sous-sol de façon particulière, laquelle et comment ?

Sel

Injection d'eau et récupération de saumure

4. Quels sont les produits (donner les formules brutes) de la réaction ayant lieu dans un four à chaux ?

CaO

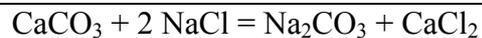
CO_2

5. Il existe deux sortes de "chaux" ; comment s'appellent-elles (noms usuels)?

Chaux vive

Chaux éteinte

6. Donner l'équation de la réaction correspondant à la fabrication du grand intermédiaire évoqué dans la question 1.



7. Cette réaction fournit un sous-produit en partie évacué dans l'environnement, lequel et quel est le principal effet regrettable de ce fait ?

CaCl_2

Forte concentration en chlorures dans la Meurthe puis dans la Moselle

8. Ce sous-produit peut être également déshydraté par chauffage. En donner une utilisation aussi bien dans l'habitat qu'au laboratoire de chimie.

déshydratant

9. Qu'obtient-on en chauffant à haute température un mélange en proportions convenables de sable siliceux, de carbonate de sodium et de carbonate de calcium (et quelques autres minéraux en faible quantité) ?

verre

10. Si on ajoute au mélange précédent une forte quantité d'oxyde de plomb, quel est ce nouveau produit de fabrication traditionnelle en Lorraine ? Citer deux sites de production de ce dernier produit en Lorraine.

Cristal	Baccarat, Portieux	Vannes le Châtel, Vallerysthal, Harztviller
---------	--------------------	--

11. A Saint Avold, une société du groupe ARKEMA, fabrique un polymère considéré comme un verre organique. De quel grand groupe est issu le groupe ARKEMA ?

Atochem (Atofina, Total)

12. Quel est le nom (chimique) et le sigle international de ce polymère?

Polyméthacrylate de méthyle	PMMA
-----------------------------	------

13. Citer deux avantages de ce verre organique par rapport au verre minéral.

Légèreté, facilité de mise en œuvre à basse température	Isolant phonique
---	------------------

14. Sur la plate-forme de Carling- Saint Avold, on utilise, comme matière première, une coupe pétrolière particulière. Quel est son nom ?

Naphta

15. Par vapocraquage de cette coupe pétrolière, on obtient une proportion importante de deux hydrocarbures légers, bases d'une grande partie de la chimie des polymères, donner les formules développées et les noms de ces deux hydrocarbures.

Ethylène	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Propylène	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
----------	---------------------------	-----------	-------------------------------------

16. Une coupe pétrolière, voisine de celle évoquée ci-dessus, est utilisée comme carburant dans l'aviation. Quel est son nom ?

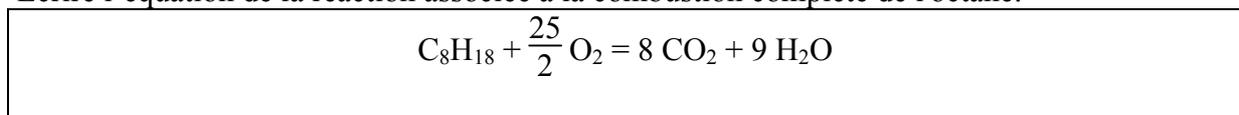
Kérosène

17. Quelle est la finalité du protocole de KYOTO?

Maîtriser l'émission des gaz à effet de serre à l'échelle de la planète.

18. Une automobile consomme 7 litres de carburant aux 100 kilomètres. On assimilera ce carburant à de l'octane dont la masse volumique est de 800 g.L^{-1} .

Ecrire l'équation de la réaction associée à la combustion complète de l'octane.



19. On donne la masse molaire de l'octane $M(\text{octane}) = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle du dioxyde de carbone $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Déterminer la masse de dioxyde de carbone produite par kilomètre parcouru. (le calcul numérique sera fait à la main avec une précision de l'ordre de 2%)

Pour parcourir 1 km, il faut consommer $7 \times 10^{-2} \text{ L}$ de carburant soit une masse $m = 7 \times 10^{-2} \times 800 \text{ g} = 56 \text{ g}$ d'octane ce qui correspond à une quantité de matière

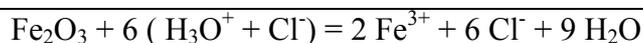
$$n = \frac{56}{114} = 0,5 \text{ mol environ.}$$

La quantité de CO_2 formée sera donc $n' = 8n = 4 \text{ mol}$ ce qui correspond à une masse de dioxyde de carbone de $m' = 4 \times 44 = 176 \text{ g}$

Thème 2 : Couleurs dans l'habitat

1. Dosage du fer dans un ocre

1.1. Ecrire l'équation de la réaction associée à l'attaque de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 par l'acide chlorhydrique.



1.2. Le fer est ensuite réduit à l'état de Fe^{2+} . Quel est le réducteur utilisé ?

Chlorhydrate d'hydroxylamine

1.3. Fe^{2+} est ensuite complexé par l'orthophénantroline sous la forme d'un ion complexe rouge $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ qui est stable dans le domaine de pH 4-5,4, puis dosé par spectrophotométrie.

Le mode opératoire de préparation des solutions étalons de Fe^{2+} ainsi que de la solution de fer à doser utilise les réactifs suivants :

- acide chlorhydrique à $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- éthanoate de sodium à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- chlorhydrate d'hydroxylamine
- chlorhydrate d'orthophénantroline

1.4. Parmi ces réactifs lesquels permettent d'obtenir une solution tampon dans le domaine de pH : 4-5,4 ? Quel est le couple acide base mis en jeu ?

Réactifs : acide chlorhydrique et éthanoate de sodium	Couple acide-base : acide éthanoïque/ion éthanoate soit $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
---	--

1.5. Le pH d'une solution tampon, mélange d'un acide AH et de sa base conjuguée A^- est

donné par la relation
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Quelle est la valeur maximale du rapport $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ pour que le pH soit voisin de 5,4, sachant que le pK_a du couple acide-base AH / A^- est de 4,8 ? On donne $10^{0,3} = 2$.

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 5,4 - 4,8 = 0,6 = 2 \times 0,3 \text{ d'où } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{0,6} = 4$$

1.6. Le spectre des couleurs dans le domaine du visible est le suivant :

	λ (nm)
Violet	400 – 430
Bleu	430 – 490
Vert	490 – 560
Jaune	560 – 580
Orange	580 – 620
Rouge	620 – 800

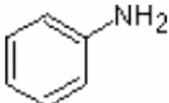
Pouvez vous situer, en justifiant votre réponse, le domaine de longueur d'onde λ (nm) correspondant au maximum d'absorption du composé $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$?

Le complexe qui est rouge, présente donc un maximum d'absorbance dans le domaine de la couleur complémentaire soit dans le domaine du bleu –vert (510 nm)

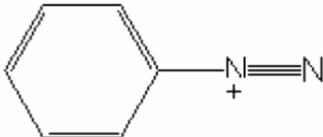
2. Synthèse d'un colorant azoïque

2.1. La première étape de la synthèse consiste à faire réagir une molécule comme la molécule X avec du nitrite de sodium en milieu acide chlorhydrique et à froid pour obtenir une espèce organique Y.

2.1.1. Donner le nom de la molécule X et le nom de la famille à laquelle elle appartient.

Molécule X 	Aniline	Amine aromatique
--	---------	------------------

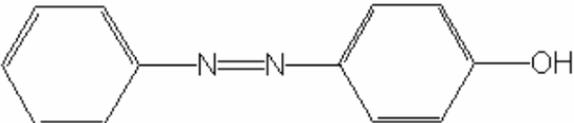
2.1.2. Donner la formule brute du nitrite de sodium et la formule semi-développée de l'espèce Y et le nom général de ce type de composé.

Nitrite de sodium NaNO_2	Formule semi-développée de Y 	Nom général de Y Ion (phényl)diazonium
--	---	---

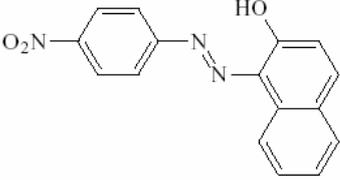
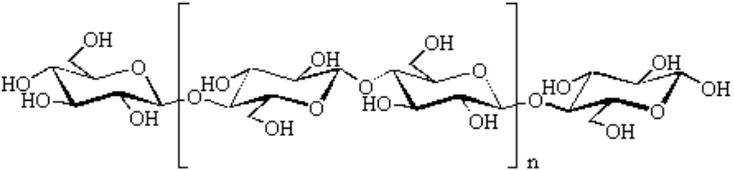
2.1.3. Pourquoi travaille-t-on impérativement à froid ?

Si la température s'élève, l'ion diazonium se décompose

2.2. Au cours de la deuxième étape, on fait réagir le composé Y avec une autre molécule comme la molécule Z pour obtenir le colorant C. Donner le nom de Z, la formule de C ainsi que le nom de cette étape.

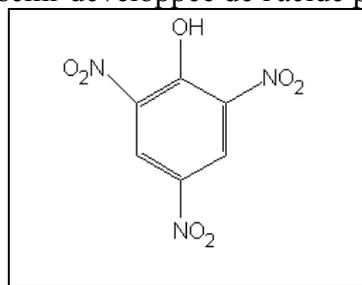
	Nom de Z Phénol	Formule de C 	Nom de l'étape Couplage ou copulation
Molécule Z			

2.3. Le rouge para a été longtemps utilisé pour teindre le coton des torchons. Expliquer quel type de liaison peut se former lors de la teinture et entre quels atomes se forment ces liaisons.

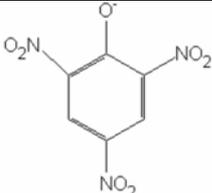
Rouge para	Cellulose du coton
	
Type de liaison : liaison hydrogène	Entre les atomes d'oxygène d'un groupement OH et hydrogène d'un autre groupement OH

3. L'acide picrique ou 2,4,6-trinitrophénol ($pK_a=0,38$) est un colorant des fibres textiles .

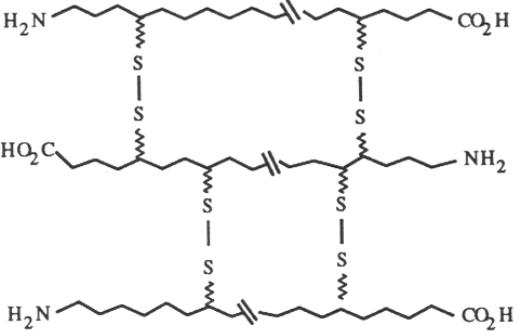
3.1. Ecrire la formule semi-développée de l'acide picrique



3.2. L'acidité de cet acide se manifeste au niveau du groupement OH. Sous quelle forme se trouve-t-il lorsqu'on l'utilise comme colorant en milieu de pH voisin de 3 ? Justifier la réponse .

Pour $pH > pK_a$, la forme majoritaire est l'ion picrate	
---	--

3.3. L'acide picrique a été le premier colorant synthétique utilisé pour teindre la laine en jaune. Expliquer pourquoi.

 <p style="text-align: center;">kératine de la laine</p>	<p>Dans un milieu de pH voisin de 3, la laine présente des groupements alkylammonium – NH_3^+ qui pourront se lier à l'ion picrate (chargé négativement) par liaisons ioniques</p>
---	---

Thème 3: Métaux dans l'habitat

1. Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc en proportion variable. Parmi les laitons simples l'alliage CuZn40 est utilisé en serrurerie. A quoi correspond l'indication 40?

Pourcentage massique en zinc

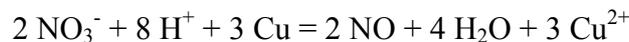
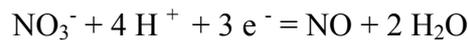
2. Les bronzes sont des alliages de cuivre et d'un autre métal X. Quel est ce métal ?

Etain (Sn)

3. Les bronzes utilisés pour la fabrication des cloches ont une teneur en métal X de 20 à 25 %, ce qui leur donne une excellente aptitude au moulage. Comment sont-ils mis en oeuvre ?

Fonderie

4. Ecrire l'équation associée à l'attaque d'un laiton par l'acide nitrique sachant que les 2 couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{NO}_3^- / \text{NO}$



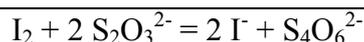
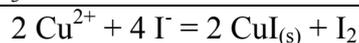
5. On peut observer 2 faits expérimentaux au cours de l'attaque du laiton par l'acide nitrique .
Lesquels ?

Apparition de vapeurs rousses de NO_2

Coloration bleue due aux ions Cu^{2+}

6. Le dosage des ions cuivre (II) est un dosage iodométrique. Donner successivement les équations des réactions correspondant à :

- la réaction entre les ions Cu^{2+} et I^- sachant que les couples mis en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ et I_2/I^-
- la réaction entre le diiode libéré et les ions thiosulfate sachant que les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



7. Les oxydes d'azote sont également présents dans les gaz de combustion des moteurs de voiture (Essence ou Diesel) et contribuent fortement à l'effet de serre. Citer deux oxydes d'azote (formules et noms).

NO N ₂ O ₅	Monoxyde d'azote Pentaoxyde de diazote	NO ₂ N ₂ O N ₂ O ₄	Dioxyde d'azote Hémioxyde d'azote (oxyde de diazote) Tétraoxyde de diazote
-------------------------------------	---	--	--

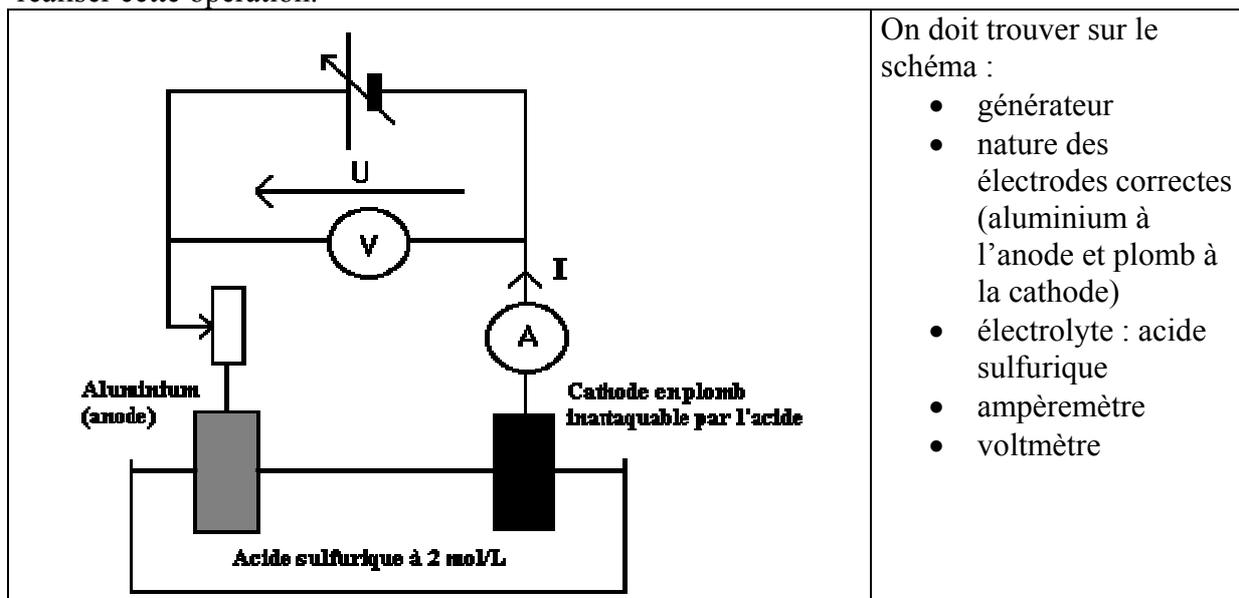
8. Quel dispositif est utilisé pour diminuer la teneur en oxydes d'azote ? Sous quelle forme chimique l'azote se retrouve-t-il à la sortie de ce dispositif ?

Pot catalytique	Diazote N ₂
-----------------	------------------------

9. Citer un métal de transition utilisé dans ce dispositif.

Platine Palladium Rhodium

10. L'anodisation de l'aluminium est une électrolyse qui permet de former une fine couche d'oxyde à la surface du métal. Dessiner et annoter avec précision le dispositif utilisé pour réaliser cette opération.



11. Ecrire les équations des réactions associées aux transformations qui se produisent à l'anode et à la cathode.

A l'anode :	$Al = Al^{3+} + 3 e^-$
et	$2 H_2O = O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
D'où	$2 Al^{3+} + 3 H_2O = Al_2O_3 + 6 H^+$
A la cathode :	$2 H^+ + 2 e^- = H_2$

12. Quelle était la première entreprise française de production d'aluminium ?

Péchiney

13. Cette entreprise a fusionné récemment avec un producteur canadien dont le nom est « évocateur » de son activité et de son origine pour former le premier producteur mondial d'aluminium. Quel est le nom de ce groupe ?

ALCAN (ALuminium et CANada)

14. L'aluminium est utilisé de façon importante dans le domaine de l'aéronautique et de l'automobile. Pourquoi ?

Faible masse volumique

15. L'aluminium remplace de plus en plus le verre dans le conditionnement des boissons sous forme de « boîte-boisson » métallique.

Evaluez (à quelques % près), la masse d'une « boîte-boisson » en aluminium à partir des données suivantes :

- les parois et le fond ont une épaisseur $e = 0,1$ mm.
- Le diamètre de la boîte est $D = 8$ cm, la hauteur $H = 12$ cm, la masse volumique de l'aluminium est $\rho = 2,7$ g.cm⁻³
- La masse du couvercle m_c représente environ 1/3 de masse du reste de la boîte m (fond + parois)
- On prendra $\pi = 3$ et $\pi/4 = 0,8$

Surface du fond et des parois : $S = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 + \pi \cdot D \cdot H = 0,8 \times 64 + 3 \times 8 \times 12 = 339$ cm²

Volume correspondant : $V = S \cdot e = 3,39$ cm³

Masse correspondante : $m = \rho \cdot V = 2,7 \times 3,39$ soit 9 à 10 g

La masse totale de la boîte est donc $M = m_c + m = \frac{4}{3} m$ soit 12 à 13 g

16. Les boîtes-boisson peuvent également être réalisées en acier. Une entreprise sidérurgique mosellane de laminage fournit cette matière première à l'usine SOFREB implantée à Custines (54) qui fabrique ces boîtes. Quel est le nom de cette entreprise mosellane ?

Sollac - Arcélor

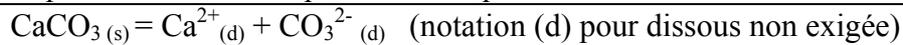
17. Quel dispositif utilise-t-on sur les chaînes de traitement des ordures ménagères pour séparer les boîtes-boisson en aluminium des boîtes-boisson en acier et pourquoi ?

Tri magnétique

Elimination de l'aluminium non magnétique

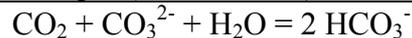
Thème 4 : l'adoucisseur d'eau

1. Les eaux naturelles, en traversant des couches riches en carbonate de calcium, en dissolvent une très faible quantité. Donner l'équation chimique associée à cette transformation.



2. Les eaux naturelles dissolvent également de petites quantités le dioxyde de carbone. Quelle réaction acido-basique observera-t-on dans une eau naturelle ?

$$pK_a(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4 \qquad pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$



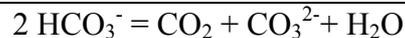
3. Dans le tableau ci-dessous, vous trouverez la composition minérale de deux eaux minérales naturelles.

Eau	Volvic (63)	Contrexéville (88)
$[\text{Ca}^{2+}] / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	2,87	121,2
$[\text{Mg}^{2+}] / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	3,3	34,6
$[\text{HCO}_3^-] / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	11,6	66,1

Interpréter les différences de concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans chacune de ces eaux naturelles.

Terrains plus calcaires à proximité de la source pour l'eau de Contrexéville

4. Par chauffage, l'ion hydrogénocarbonate se décompose en ions carbonate et en dioxyde de carbone. Ecrire l'équation de la réaction associée à cette transformation.



5. Les eaux dures sont à l'origine d'inconvénients majeurs, tels que l'entartrage des canalisations. A quel(s) composé(s) chimique(s) est dû l'entartrage ?

Carbonate de calcium (CaCO_3) et éventuellement carbonate de magnésium (MgCO_3)

6. Citer une installation domestique dans laquelle ce risque se présente.

Chauffe-eau, radiateur, chaudière, lave-linge, lave-vaisselle, bouilloire, cafetière électrique

7. Pour "adoucir" une eau dure on peut utiliser une résine échangeuse d'ions. Quel type de résine faut-il utiliser pour cette opération ?

Résine échangeuse de cations (résine cationique)

8. Parmi les résines suivantes, quelles sont celles utilisables pour réaliser cet échange ?

Type de résine	Utilisable pour l'adoucissement d'eau	Non utilisable pour l'adoucissement d'eau
R-SO ₃ Na	×	
R-NR' ₃ Cl		×
RNHR' ₂ Cl		×

9. Ecrire les équations des réactions d'échange d'ions réalisées au cours de l'adoucissement d'une eau dure.

$2(\text{R-SO}_3^-, \text{Na}^+) + \text{Ca}^{2+}_d = (\text{R-SO}_3^-)_2, \text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+_d$	$2(\text{R-SO}_3^-, \text{Na}^+) + \text{Mg}^{2+}_d = (\text{R-SO}_3^-)_2, \text{Mg}^{2+} + 2\text{Na}^+_d$
---	---

10. L'eau adoucie est déconseillée aux personnes qui suivent un régime sans sel. Expliquer pourquoi.

Forte teneur en ions sodium.

11. La richesse d'une eau en ions Ca²⁺ et Mg²⁺ est caractérisée par son degré hydrotimétrique (° TH). 1°TH correspond à une concentration **globale** en Ca²⁺ ou Mg²⁺ de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Une eau industrielle destinée à la production d'eau chaude ou de vapeur doit avoir un TH compris dans les limites suivantes : 30° < TH < 60°. L'eau de Contrexéville peut-elle être utilisée comme eau industrielle ? Justifier la réponse.

L'eau de Contrexéville contient 155,8 × 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ en ions calcium et magnésium, ce qui correspond à un T.H de 156 environ, donc trop élevé pour qu'elle puisse être utilisée comme eau industrielle.

12. Le dosage des ions Ca²⁺ et Mg²⁺ est réalisé en complexant ces ions par l'EDTA : Acide Ethylène Diamine Tétraacétique, noté H₄Y, en milieu tampon de pH voisin de 11. On utilise comme titrant une solution d'EDTA disodique. Sous quelle forme chimique se présente l'EDTA dans le mélange réactionnel ? (donner la formule générale et la formule semi-développée)

pK_a de H₄Y : 2,0 2,7 6,2 10,3

Y ⁴⁻	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{C} - \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \bar{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \bar{\text{N}} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^- \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \bar{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \bar{\text{N}} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
-----------------	---

13. Ecrire l'équation de la réaction de complexation de l'ion Mg²⁺ par l'EDTA.

$\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MgY}^{2-}$ ou $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MgY}^{2-} + 2 \text{H}^+$

14. Parmi les 2 solutions tampons courantes suivantes : tampon ammoniacal, tampon acétique, laquelle avez vous utilisée et pourquoi ?

ammoniacal	pK _a du couple NH ₄ ⁺ /NH ₃ de 9,2 plus proche de 11 que celui du couple CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ (4,8)
------------	--

15. Pour apprécier l'équivalence de ce dosage, on utilise l'indicateur coloré NET (Noir Eriochrome T), noté HI^{2-} qui est un agent complexant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'espèce HI^{2-} est bleue, la forme complexée MgI^- (ou CaI^-) est rouge. Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence ?

Du rouge au bleu

16. A quel moment correspond l'équivalence ? Cocher la case correspondante et justifier la réponse.

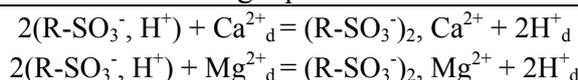
Début du changement de couleur	Teinte sensible	Fin du changement de couleur
		×

A l'équivalence tout l'indicateur doit être sous forme libre.

17. Au cours du TP Olympiades, vous avez soumis la résine à un prétraitement (avant l'addition de l'eau de Contrexéville). Quel est ce prétraitement ?

Mise en contact de la résine avec de l'acide chlorhydrique concentré afin que la résine soit sous forme H^+ au lieu de Na^+ .

18. Ecrire l'équation de la réaction d'échange que vous avez réalisée au cours de l'élution.

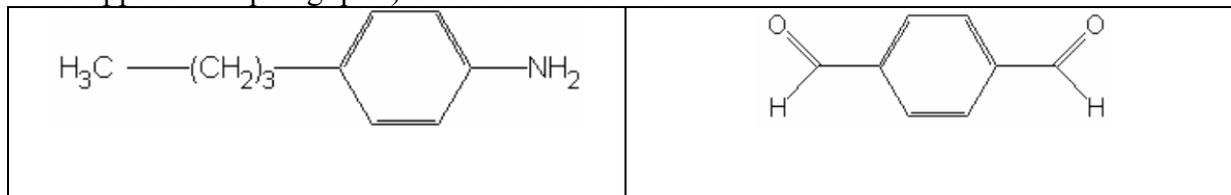


19. Lors de l'élution, une réaction acido-basique a lieu entre les protons cédés par la résine et des ions de l'eau minérale. Quelle est la nature de ces ions ? Ecrire l'équation de la réaction associée à cette transformation.

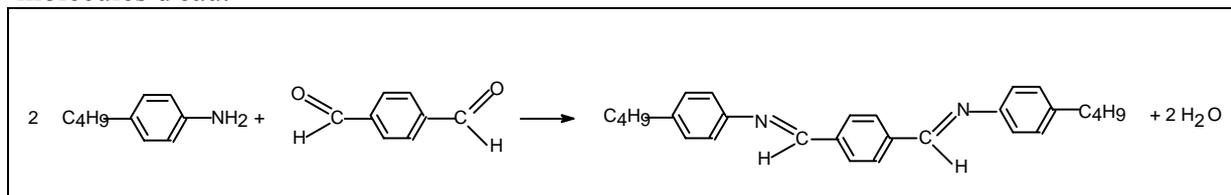
Hydrogénocarbonate (HCO_3^-)	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$
--	--

Thème 5 : Les cristaux liquides

1. Vous avez réalisé la synthèse TBBA (Téréphtal-Bis-ButylAniline) à partir de 4-butylaniline et de téréphtalaldéhyde (formule brute $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$), donnez les formules développées (semi-développées ou topologiques) de ces deux réactifs



2. Ecrire l'équation de la réaction entre 2 molécules de butylaniline et 1 molécule de téréphtalaldéhyde sachant que la formation du TBBA s'accompagne de la libération de 2 molécules d'eau.



3. De quel type de réaction s'agit-il?

condensation

4. Quel est le nom de la fonction chimique comportant un atome d'azote contenue en deux exemplaires dans la molécule obtenue?

imine

5. On effectue la réaction en question en partant de 1,49 g de 4-butylaniline et de 0,73 g de téréphtaldéhyde, quel est le réactif limitant ? (Justifier la réponse)

$M(4\text{-butylaniline}) = 149 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{téréphtaldéhyde}) = 134 \text{ g.mol}^{-1}$

$n(4\text{-butylaniline}) = 10^{-2} \text{ mol}$ $n(\text{téréphtaldéhyde}) = 0,73/134$ supérieur à 5.10^{-3} mol .
La butylaniline est le réactif limitant

6. En supposant la réaction totale, quelle masse de produit TBBA obtient-on ?

$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

On obtient 5.10^{-3} mol de TBBA soit $5.10^{-3} (2 \times 149 + 134 - 2 \times M(\text{H}_2\text{O}))$
Soit $5.10^{-3} (2 \times 149 + 134 - 2 \times 18) = 5.10^{-3} (396) = 1,98 \text{ g}$

7. Pour réaliser cette synthèse, vous avez utilisé un montage classique en chimie organique, quel est son nom?

Chauffage à reflux

8. Les cristaux liquides peuvent interagir avec un champ électrique, donner deux exemples de cette interaction.

Interaction avec la lumière polarisée

Afficheur/écran, vitrage électroactif

9. On classe généralement les cristaux liquides en trois grandes catégories ; donner les noms de ces catégories.

Cholestériques

Nématiques

Smectiques

10. La plupart des cristaux liquides sont des molécules qui comportent deux parties différentes par leur structure: une partie [...rigide...] et une partie [...souple...] et par leurs propriétés : une partie [...hydrophile...] et une partie [...hydrophobe.....]

11. Un des premiers exemples de matériau nématique à la température ambiante, le MBBA, est véritablement liquide à partir de 47°C. Entre 20°C et 47°C, il a des propriétés de cristal liquide. On dispose vers 25°C un petit peu de MBBA entre deux plaques polarisantes dont les axes de polarisation sont perpendiculaires, le tout étant posé sur la vitre d'un rétro-projecteur allumé ; que constate-t-on ?

La lumière est transmise avec des effets de couleur alors que les plaques polarisantes ne devraient rien laisser passer.

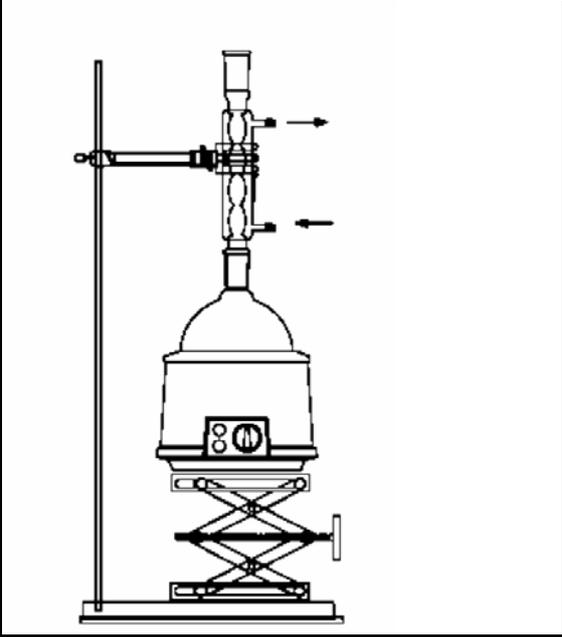
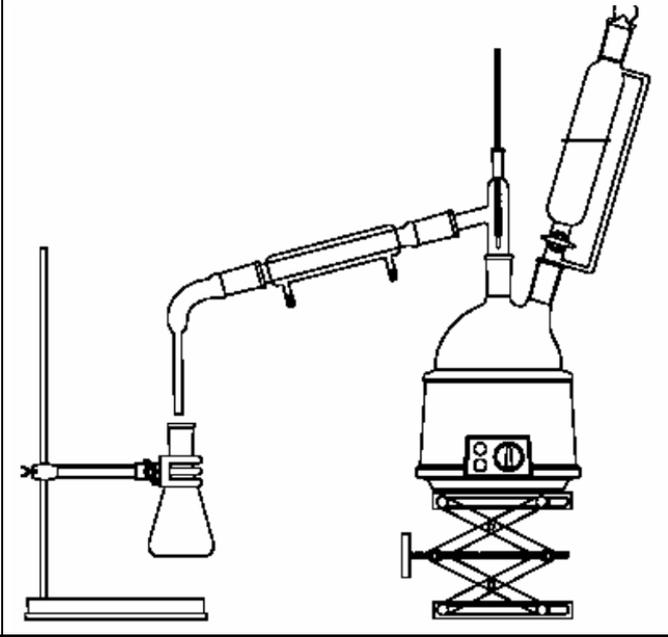
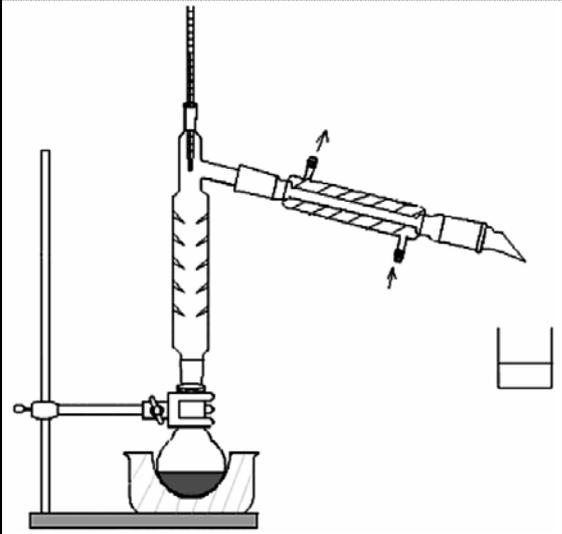
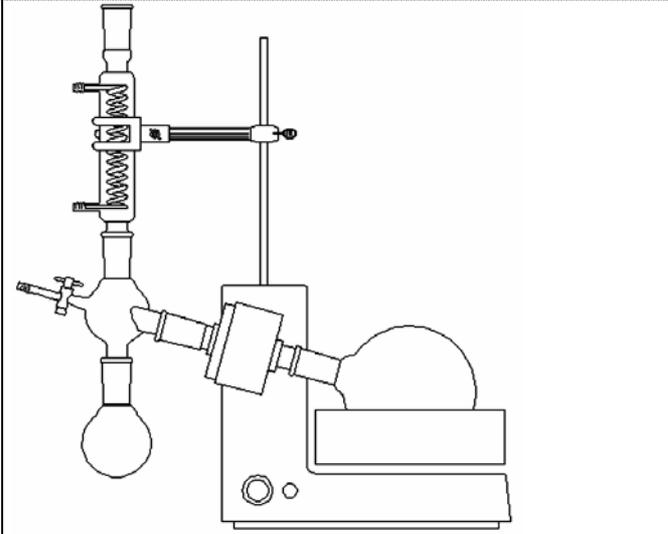
12. On chauffe ensuite assez fortement l'ensemble ; que se passe-t-il ? Expliquer

Le système devient opaque

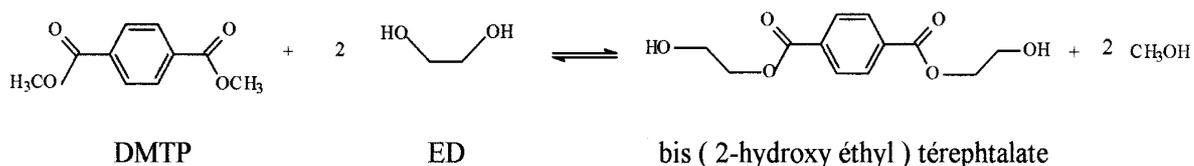
Au-dessus de 47°C, le MBBA est un liquide ordinaire et les plaques polarisantes agissent comme si elles étaient seules.

Thème 6 : Matières plastiques

1. La synthèse du PET comportait une étape de distillation. Parmi les quatre montages présentés ci-dessous, lequel correspond à un montage de distillation. Indiquer également les noms des autres montages dans les cases correspondantes, sachant que l'ampoule à brome du montage B contient de l'eau.

Montage A : chauffage à reflux	Montage B : hydrodistillation
	
Montage C : distillation	Montage D : évaporateur rotatif
	

2. La première étape de la synthèse correspond à l'équation ci-dessous, en présence d'un excès de ED. Préciser les noms des espèces DMTP et ED.



DiMéthylTéréPhtalate	EthylèneGlycol
----------------------	----------------

3. Après chauffage à reflux pendant 30 minutes, on réalise une distillation jusqu'à ce que la température en tête de colonne atteigne 180°C. Quel est l'intérêt de cette opération ?

Espèces	Produit	DMTP	ED	CH ₃ OH
Température d'ébullition (°C) sous P _{atm}		288	196	65
Température de fusion (°C) sous P _{atm}	108	140		

Elimination du méthanol pour augmenter le rendement.

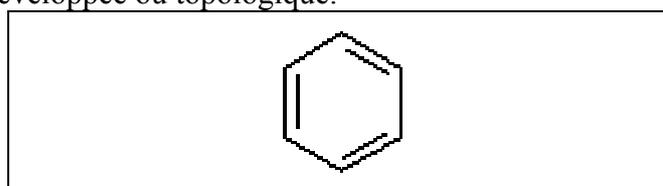
4. Après refroidissement, le mélange réactionnel cristallise. Quel est le produit formé ? (justifier la réponse)

Bis(2-hydroxy éthyl)téréphtalate car le DMTP aura totalement réagi à la suite de la distillation du méthanol.

5. L'acide méthacrylique a pour formule CH₂ = C(CH₃)-COOH. Quel est son nom en nomenclature officielle ?

Acide (2)-méthylpropénoïque

6. Le principal hydrocarbure aromatique obtenu à partir du pétrole est le benzène. Donner sa formule semi-développée ou topologique.

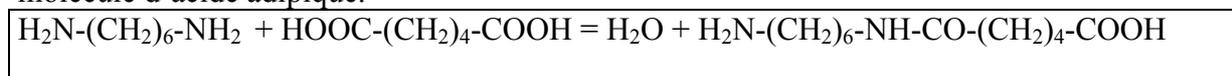


7 A partir de benzène, on peut obtenir du cyclohexane par une réaction d'hydrogénation. Le cyclohexane peut conduire à la formation d'acide adipique de formule HOOC-(CH₂)₄-COOH. Quel est son nom en nomenclature officielle?

Acide hexanedioïque

8. Cet acide peut réagir avec l'hexaméthylène diamine H₂N-(CH₂)₆-NH₂ pour former un polymère.

8.1. Donner l'équation de la réaction entre une molécule d'hexaméthylène diamine et une molécule d'acide adipique.



8.2. Quel est le nom de la fonction chimique nouvelle qui apparaît ?

Fonction amide

8.3. Quelle est la formule semi-développée de ce polymère ?



8.4. A quelle famille de composé appartient-il ?

polyamide

8.5. Quel est son nom usuel ?

Nylon (6-6)

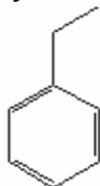
8.6. Ce polymère est-il thermoplastique ou thermodurcissable ? Justifier la réponse.

Thermoplastique

pas de liaisons entre les chaînes

9. A partir du benzène, on peut également préparer de l'éthylbenzène qui par déshydrogénation conduit au styrène. Donner les formules semi-développées de l'éthylbenzène et du styrène.

Ethylbenzène



Styrène



10. Cette synthèse industrielle a fait l'objet d'un poème intitulé « Le chant du styrène » qui commence ainsi :

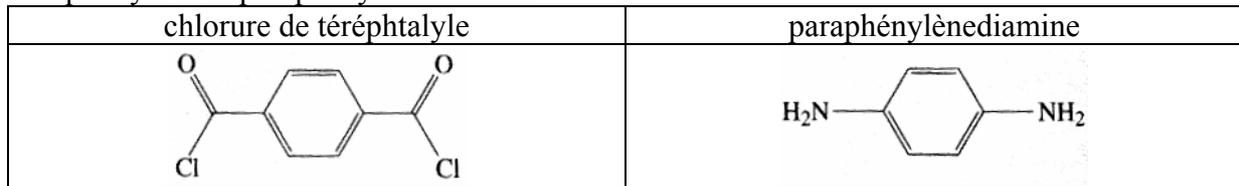
« O temps, suspends ton bol, ô matière plastique
D'où viens-tu ? Qui es-tu ? et qu'est-ce qui explique
Tes rares qualités ? De quoi donc es-tu fait ?
D'où donc es-tu parti ? Remontons de l'objet
A ses aïeux lointains ! Qu'à l'envers se déroule
Son histoire exemplaire. »

Quel est l'auteur de ce poème ?

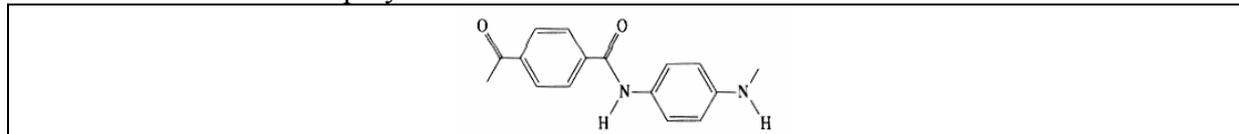
Raymond Queneau

11. La fibre aramide (ou Kevlar)

Cette fibre commercialisée à partir de 1972 résulte de la polymérisation entre le chlorure de téréphtalyle et la paraphénylènediamine.



11.1. Donner le motif du polymère obtenu



11.2. De quel type de polymérisation s'agit-il ?

Polycondensation

11.3. Quelle est l'origine du mot aramide ?

Aramide = aromatique + amide

11.4. Citer une utilisation du kevlar

Gilets pare-balles, voiles de bateaux

12. Le public connaît certaines matières plastiques sous leur nom de marque. Faites correspondre le nom du polymère ou de la matière première avec le nom d'une marque sous laquelle elle est commercialisée (mettre une croix dans la case correspondante).

	Celluloïd	Nylon	Formica	Araldite	Téflon	Altuglas	Bakélite
Aminoplaste			×				
Polytétrafluoroéthylène					×		
Polyméthacrylate de méthyle						×	
Nitrate de cellulose + camphre	×						
Polyépoxyde				×			
Phénoplaste							×
Polyamide6-6		×					

13. Quel est le principal domaine d'utilisation des matières plastiques en Europe?

emballage

14. Quels sont les trois polymères les plus importants (en masse) dans le monde?

PE (polyéthylène)	PVC (polychlorure du vinyle)	PP (polypropylène)
-------------------	------------------------------	--------------------

15. Citer le polymère le plus couramment utilisé dans l'habitat pour l'isolation.

polystyrène

16. Citer deux applications majeures du PVC dans le bâtiment .

Fermetures (volets, fenêtres)

Canalisations

Thème 7 : béton et corrosion

1. Le ciment est un liant hydraulique. Pouvez-vous définir ce terme ?

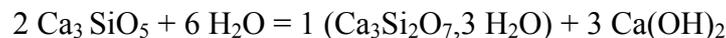
Possibilité de durcir en présence d'eau.

2. Quel est le nom du chimiste qui a élaboré la théorie de l'hydraulicité ?

Louis Vicat

3. Pour obtenir un ciment, il faut chauffer dans un four un mélange appelé « cru » constitué des deux matières premières principales suivantes : ...calcaire... et ...argile(silicoaluminatée....) . Après chauffage au four, le solide obtenu est appelé ...clinker.....

4. Lors de l'hydratation d'un ciment lors de la fabrication de béton, plusieurs réactions peuvent avoir lieu . Pouvez-vous ajuster les coefficients stœchiométriques de l'équation suivante ?



5. Quel est le nom en nomenclature recommandée par l'IUPAC de $\text{Ca}(\text{OH})_2$? ainsi que son nom « usuel » ?

Hydroxyde de calcium

Chaux éteinte

6. Lors des expériences réalisées en travaux pratiques, vous avez utilisé du ciment portant le nom d'une région d'Ecosse où il était fabriqué . Quel est ce nom ?

Portland

7. Citer le nom d'un groupe producteur de ciment en France.

Ciments Lafarge, ciments d'Origny, Ciments français, Cedest, Ciments Vicat, Ciments de Champagnole

8. Dans un béton armé le fer constituant des armatures est oxydé en surface en ions Fe^{2+} . Lors de la préparation de béton , le pH du milieu est élevé (12 à 13). Pourquoi ?

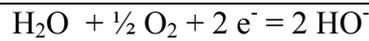
Propriétés basiques de l'hydroxyde de calcium.

9. A un pH de 12 à 13 , il se forme autour de l'armature une couche protectrice empêchant une attaque ultérieure de l'acier : comment appelle-t-on ce phénomène ?

Passivation

10. Lors de l'étude de la corrosion du fer, vous avez utilisé :

- De la phénolphtaléine qui par son rosissement met en évidence la réaction électrochimique de réduction du dioxygène dissous. Donner l'équation chimique correspondante.



- Une solution d'hexacyanoferrate (III) (ou ferricyanure) de potassium qui donne une coloration ...bleue.... en présence d'ions Fe^{2+} .

11. On place dans un tube à essais une solution gélifiée initialement neutre contenant de la phénolphtaléine et de l'hexacyanoferrate (III) de potassium et un clou en fer suffisamment long de telle sorte que l'extrémité supérieure du clou reste à l'air.

Au bout de quelques minutes, qu'observe-t-on à la partie supérieure et à la partie inférieure du clou ? On répondra en notant les colorations observées, les équations électrochimiques correspondantes et en indiquant comment se déplacent les électrons.

En haut du tube : coloration rose de la phénolphtaléine : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{HO}^- + \text{H}_2$

En bas du tube coloration bleue : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Les électrons se déplacent dans le clou du bas vers le haut.

12. Comment nomme-t-on ce type de corrosion ?

effet Evans ou corrosion différentielle.

13. Pour protéger une cuve souterraine en acier (fer majoritaire), on peut relier cette cuve par l'intermédiaire d'un fil de jonction à un bloc de zinc. Comment nomme-t-on cette méthode ? Préciser quel métal joue le rôle d'anode, quel métal joue le rôle de cathode ainsi que le sens de déplacement des électrons dans le fil.

Nom de la méthode : Anode sacrificielle	Anode : Zinc	Cathode : Acier
Sens de déplacement des électrons dans le fil : Les électrons circulent dans le fil de jonction du zinc vers l'acier		

14. Pour protéger l'acier de la corrosion, on peut utiliser par exemple:

- Un film de matière plastique
- Un revêtement métallique par galvanisation
- Un revêtement métallique par étamage.

Indiquez à quoi correspondent les termes de galvanisation et d'étamage.

Galvanisation : dépôt de zinc en trempant le métal dans un bain de zinc fondu	Etamage : dépôt d'étain en trempant le métal dans un bain d'étain fondu
--	--

15. En cas de fissure dans le revêtement protecteur, laquelle des méthodes précédentes est la plus efficace et pourquoi?

galvanisation	comme le zinc est plus réducteur que le fer (contrairement à l'étain) c'est le zinc qui subira l'oxydation.
---------------	---

16. Dans votre cuisine, vous utilisez des couverts en acier. De quel type d'acier s'agit-il ? A quels éléments majoritaires est allié le fer dans ces aciers ?

acier inoxydable	alliage avec du chrome et du nickel
------------------	-------------------------------------

17. Les grilles de la place Stanislas à Nancy, connues pour leur dorure à la feuille d'or, ont souffert de corrosion par piqûres. Pouvez-vous expliquer ce phénomène ?

En cas de fissures dans le revêtement d'or, le fer (dans l'acier), qui est plus réducteur que l'or sera donc oxydé rapidement à l'endroit de la piqûre.

18. Le revêtement du toit de l'église Sainte-Thérèse à Metz doit subir des rénovations fréquentes car il se recouvre de vert de gris. Quel est le métal qui en s'oxydant donne cette couleur ?

Le cuivre

Thème 8 : le matériau bois

1. Quel est le constituant du bois qui joue le rôle de ciment entre les fibres de cellulose?

La lignine

2. Le bois est un matériau (entourer la bonne réponse) :

- Isotrope
- Anisotrope

3. Expliquez la différence entre un matériau isotrope et un anisotrope

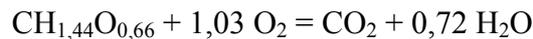
Dans le cas d'un matériau anisotrope, les propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de l'espace

4. La composition massique en éléments chimiques dans le bois est approximativement (cocher la bonne composition).

On pourra s'aider du fait que la « formule moyenne » attribuée au bois est $C H_{1,44} O_{0,66}$ et des masses molaires $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

% massiques en éléments	×		
C	49	38,7	57
O	45,5	51,7	37
H	5,5	9,1	4
N	0,2	0,9	2

5. L'équation de base de la combustion du bois est la suivante :



Quel est le nom général de la transformation associée à l'équation écrite en sens inverse ?

photosynthèse

6. Indiquez quelle est actuellement la part du bois dans les matériaux de construction en France:

10%

7. Les bois exotiques sont en concurrence, dans le bâtiment, avec le PVC dans un domaine important pour ces deux matériaux. Quel est ce domaine?

Menuiseries, fenêtres et portes, fermetures

8. La durabilité du bois peut être améliorée par deux types de traitements, lesquels?

Thermique

chimique

9. Ces traitements ont pour but de neutraliser un certain type de groupement chimique présent dans la cellulose, de quel groupement s'agit-il?

Groupements OH

10. Pourquoi faut-il neutraliser ces groupements?

Pour diminuer l'interaction avec l'eau, cause de dégradation

11. La cellulose est un polymère naturel, quel est le nom de son monomère ?

glucose

12. La couleur d'un parquet de chêne clair non traité évolue assez vite, quelle est la cause principale de cette évolution ?

Action de la lumière

FIN DU CORRIGE