Olympiades de la Chimie Concours Régional Bordeaux - Bayonne - Pau

2012 Chimie et Eau



Votre identité : _____

Consignes de travail

- Pas de feuille simple ou double, vous répondez directement sur ce document, avec soin et de façon lisible (une écriture illisible peut vous pénaliser);
- Les questions sont nombreuses, vous vous attacherez à répondre juste à un maximum de questions;
- La calculatrice est autorisée;
- Parties spécifiques : ne faites que la partie correspondant à votre centre.
- Partie commune: 100 points + votre partie spécifique sur les 3: 10 points.

Les données suivantes vous seront utiles :

Quelques masses molaires atomiques en grammes par mole, g $\,$ mol $^{-1}$:

Hydrogène, H, 1,0 ; Carbone, C, 12,0 ; Azote, N, 14,0 ; Oxygène, O, 16,0 ; Sodium, Na, 23 ; Soufre, S, 32. Masse molaire moléculaire du dioxygène, $O_2:32\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

Table des matières

Ι	Partie commune	3
1	Questionnaire à choix multiple	3
2	Les alcools et les acides organiques	4
3	Demande chimique en oxygène : D.C.O.	7
4	Traitement des eaux, procédés traditionnels	9
5		14 14 15
6	Déshydratation	18
7	Tensioactifs et sulfonates	19
II	Spécifique aux différents centres	23
8	Bayonne 8.1 Procédés à membrane	23 23 24
9	Bordeaux 9.1 Vendanges, Contrôle de maturité	25 25
10	Pau 10.1 Au sujet de l'agar agar	26 26 26 26 27 27

Première partie

Partie commune

1 Questionnaire à choix multiple

	Une seule réponse est juste.
1.	On dissout 25 g de sel dans 122 mL d'eau. La masse de la solution aqueuse vaut : \bigcirc 122 g ; \bigcirc 25 g ; \bigcirc 100 g ; \bigcirc 147 g.
2.	$1,43 \cdot 10^3 \mathrm{cm}^3$ d'eau font combien de litre(s)? $\bigcirc 1,43 \cdot 10^3 \mathrm{L}; \bigcirc 1,43 \mathrm{L}; \bigcirc 1,43 \cdot 10^{-3} \mathrm{L}; \bigcirc 1,43 \cdot 10^{-6} \mathrm{L}.$
3.	La masse volumique de l'eau pure vaut rigoureusement $1\mathrm{gcm^{-3}}\dots$ \bigcirc à $100^{\circ}\mathrm{C}$; \bigcirc quelque soit la température; \bigcirc à $4^{\circ}\mathrm{C}$; \bigcirc à $-10^{\circ}\mathrm{C}$.
4.	Une solution d'eau salée à pour concentration $2.0 \cdot 10^{-3} \text{mol} L^{-1}$. Elle exprime la quantité de matière de sel par litre : \bigcirc de solution; \bigcirc de solvant; \bigcirc d'OCAN;
5.	En dehors de la planète Terre, de l'eau liquide est très probable sur :
6.	Dans quelle couche atmosphérique Terrestre à lieu de cycle de l'eau? O la ionosphère; O la stratosphère; O la mésosphère; O la troposphère.
7.	L'eau peut dissoudre de nombreux sels donnant ainsi des ions qui se dispersent dans la solution carentourés des molécules de solvant, ce phénomène est : O la salutation; O la liquéfaction.
8.	La molécule d'eau donne lieu à deux demi-équations acido-basiques suivantes : $H_3O^+ = H_2O + H^+$ e $H_2O = HO^- + H^+$, car l'eau à un caractère \bigcirc amphotère; \bigcirc amphibien; \bigcirc amphibile; \bigcirc hydrophile.
9.	Le produit ionique de l'eau, K_e à pour expression : $\bigcirc K_e = \frac{[\mathrm{H}_2\mathrm{O}] \times [\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+]}; \bigcirc K_e = \frac{[\mathrm{H}\mathrm{O}^-]_f \times [\mathrm{H}^+]_f}{[\mathrm{H}_2\mathrm{O}]_f}; \bigcirc K_e = [\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+] \times [\mathrm{H}\mathrm{O}^-];$ $\bigcirc K_e = \frac{[\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+] \times [\mathrm{H}\mathrm{O}^-]}{[\mathrm{H}_2\mathrm{O}]^2}.$
10.	$[H_2O]^2$. Grâce à l'autoprotolyse de l'eau, celle ci a une conductivité, à 25 °C, égale à 5,50 μS m ⁻¹ , de fait l'eau pure est électriquement : \bigcirc très conductrice; \bigcirc quasiment isolante; \bigcirc conductrice;

2 Les alcools et les acides organiques

1. Remplir le tableau ci-dessous concernant quelques alcools présents dans le vin, dans les formules topologiques prendre soin de faire apparaître les doublets non liants, s'il y en a.

Nom	Formule semi-developée plane	Formule topologique
Éthanol		
Butane-2,3-diol		
Propane-1,2,3- triol(Glycérol)		
3,7-diméthyloctan- 1,6-dièn-3-ol(ou linalol)		

2. Remplir le tableau ci-dessous concernant quelques acides carboxyliques présents dans le vin, dans les formules topologiques prendre soin de faire apparaître les doublets non liants, s'il y en a.

Nom	Formule semi-developée plane	Formule topologique
Acide éthanoïque		
Acide 2,3-dihydroxybutan-1,4-dioïque (acide tartrique)		
Acide héxadécan- 1-oïque (acide palmitique)		
Acide 2-oxo-propan- 1-oïque (acide pyruvique)		

	L'acide malique (ou l'acide 3-hydroxybutan-1,4-dioïque) peut se transformer en acide lactique (ou l'acide 2-hydroxy-propan-1-oïque) lors de la fermentation malolactique. Quelle est l'équation chimique de cette transformation?
	Parmi les espèces chimiques organiques dans le vin, on peut citer les composés phénoliques. Quelle est la formule topologique du phénol?
5.	Quelles sont les formules topologiques de l'orthodiphénol et du paradiphénol?

3	Demande	chimique en	ovvoène	\cdot D C O
J	Demande	ciminadae en	. Oxygene	. D.C.O.

Les effluents d'une exploitation viticole rejetés dans le milieu, sans traitement préalable, entrainerait, du fait de sa dégradation par les organismes vivants du milieu (biodégradation), une diminution de la teneur en oxygène dissous, une modification et parfois une disparition de la faune existante : c'est le phénomène d'eutrophisation des milieux aquatiques.

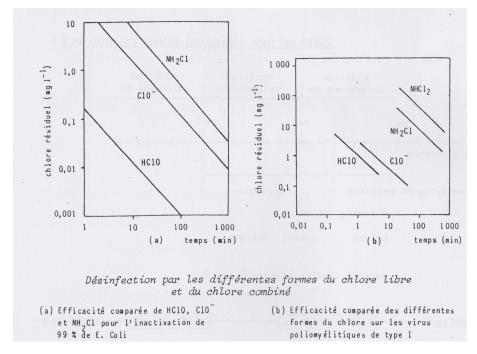
Pour déterminer la Demande Chimique en Oxygène (DCO) d'une eau de prélèvement, on lui fait subir une oxydation de la matière organique par un excès de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide (H_2SO_4) . Il s'agira, par la suite de doser le dichromate de potassium restant par le sel de Mohr.

1.	Le dosage colorimétrique final utilise quel indicateur coloré?
2.	1 Les couples oxydo-réducteurs sont les suivants : $\rm Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et $\rm Fe^{3+}/Fe^{2+}$. Écrire les demi-équations des couples concernés.
3.	Écrire, alors, la transformation chimique liée au dosage des anions dichromates par les cations ferreux.

4 Traitement des eaux, procédés traditionnels

	éal lors des opérations de désinfection de l'eau, pose problème niques. Il peut alors se former CHCl ₃ de la famille des THM.
	(a)
(b) À quelle famille d'éléments chimique ap	
(c) En déduire la signification des initiales	(b)
	(c)
3. Avant le traitement principal au dichlore, on (a) Quelle est la formule brute de l'ozone?	n envisage donc souvent une préoxydation à l'aide de l'ozone.
(b) Proposer une formule développée de Le	(a) wis pour l'ozone.
(c) Citer deux raisons pour lesquelles on co	onsidère l'ozone comme un «oxydant propre ».
	l'ozone, etc) est de transformer des molécules organiques es molécules qui seront moins gênantes. Quelles sont les deux obtenues?

5. On présente ci-dessous un diagramme décrivant l'efficacité (oxydante) du chlore (+I), soit sous forme acide HClO, soit sous forme basique ClO⁻,



Toutes les droites sont décroissantes, traduisant une diminution de la quantité d'oxydant au cours du temps. Plus la droite caractéristique est basse, plus cela indique que l'oxydant est rapidement consommé par réaction avec la bactérie (schéma (a)) ou avec le virus (schéma (b)).

(a) Comparer les efficacités de HClO et de ClO pour l'élimination d'une bactérie.

)	Comparer les efficacités de HClO et de ClO ⁻ pour l'élimination d'un virus.



(c) Expliquer le résultat de la question a) à l'aide de la donnée suivante : la partie active de la bactérie, celle qui doit être chimiquement attaquée par l'oxydant, est protégée par une membrane bactérienne de type phospholipidique, qui devra être traversée par les molécules d'oxydant. (pour simplifier on pourra considérer cette membrane comme une structure plutôt apolaire).



	membrane phospholipidique peut être vue de façon un peu plus précise comme une double couche de écules tensioactives, les deux couches étant reliées par leur chaîne hydrophobe.
	Présenter schématiquement la structure d'une molécule tensioactive.
(b)	Citer deux exemples de groupes polaires courants de molécules tensioactives.
	La partie polaire d'une molécule tensioactive est qualifiée de «cationique», «anionique», ou «zwitterionic
	Expliquez le terme «zwitterionique».
(4)	Dran agan un achéma airenlifé an aguna d'una marahnana nhagah alinidigua
(u)	Proposer un schéma simplifié en coupe d'une membrane phospholipidique.
(0)	Citer une application courante des tensioactifs.
(e)	• •
(e)	
(e)	
(e)	

- 7. Le dichlore, l'oxydant le plus utilisé dans le traitement des eaux, se dismute en fait en ion chlorure d'une part, et en acide hipochloreux HClO ou en ion hipochlorite ClO⁻ d'autre part. Le pKA du couple HClO/ClO⁻ vaut 7,5.
 - (a) Présenter simplement le diagramme de prédominance du couple $HClO/ClO^-$ et indiquer quelle espèce prédomine à pH=6.



(b) À pH = 6, écrire l'équation de dismutation du dichlore.

2,2

8. À l'aide du diagramme potentiel-pH ci-dessous, répondre aux questions qui suivent.

1,56 HCIO CIO CIO CIO CIO

(a) À quel potentiel électrique se trouve une solution de pH = 6 dans laquelle coexistent les espèces HClO et Cl⁻?

7.5

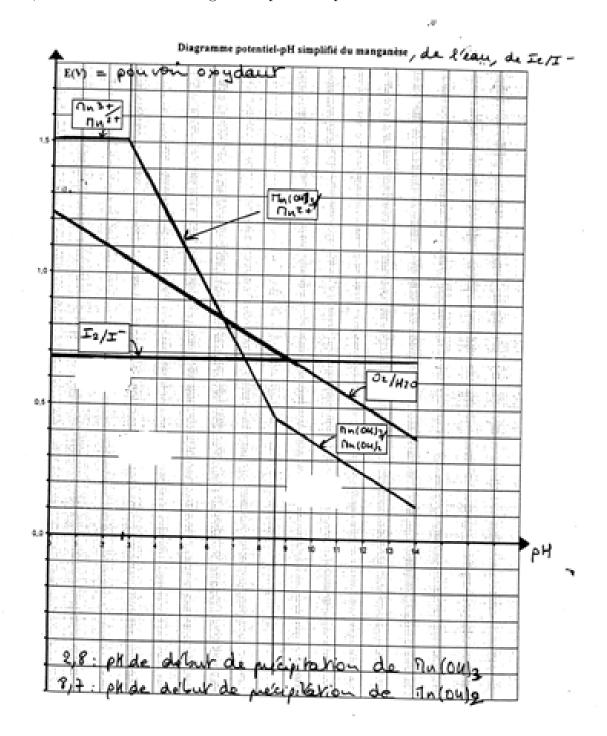
pΗ

) HOC	$_{0}$ et $\mathrm{Cl}_{(\mathrm{aq})}^{-}$ ne peuvent pas coexister dans une même solution à pH = 1. Expliquer pourquoi
) Si on	élange $HOCl_{(aq)}$ et $Cl_{(aq)}^-$ à $pH=1$, qu'observe-t-on? (proposer une équation de réaction).

5 Dosage dans une eau...

5.1 Dosage de O_2 dissous par la méthode de Winkler.

Pour répondre, vous vous aiderez du diagramme potentiel pH ci-dessous :



Il s'agit de faire réagir tout le dioxygène dissous dans un échantillon de 323 mL d'eau de piscine.

1. Quelle espèce chimique du manganèse (II) permet de réaliser la réduction de \mathcal{O}_2 , (réaction 1)?

1.			

2. À partir de quel pH cette espèce se forme-t-elle?

2. _____

3.	À l'issue de la réaction on amène le milieu à pH = 2 et la solution contient alors $\mathrm{Mn_{(aq)}^{3+}}$. Ces ions du manganèse (III) peuvent alors réagir avec un excès d'une espèce iodée selon une réaction d'oxydoréduction. Écrire l'équation de cette réaction sachant qu'il se forme du diiode, (réaction 2).
4.	Le diiode formé a été dosé par des ions thiosulfate. On a dosé $n_1 = 1, 2 \cdot 10^{-4}$ mol de diiode. Sachant que
	la réaction 2 forme une mole de di iode pour la réaction de deux moles de Mn^{3+} et que la réaction 1 fait réagir une mole de O_2 avec 4 moles de manganèse (II), déterminer le titre massique en O_2 pour l'eau de piscine testée.

5.2 Dosage spectrophotométrique des ions nitrate.

Protocole expérimental:

- L'eau à analyser a été passée sur une colonne contenant du cadmium. Tous les ions nitrates ont été réduits en nitrite et le cadmium métallique oxydé en ion Cd²⁺. La solution obtenue sera notée P;
- Les ions nitrate peuvent s'associer avec un réactif R pour former un ion complexe de couleur rose noté C. La réaction d'association peut être écrite de manière très simplifiée : $NO_{3(aq)}^- + R_{(aq)} = C_{(aq)}$, (réaction 1);
- Le complexe C est de couleur rose. On peut envisager de mesurer sa concentration par spectrophotométrie dans le domaine visible;
- On prépare trois solutions étalons de complexe C de concentrations connues. On mesure l'absorbance de ces solutions à une longueur d'onde convenablement choisie. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Solution étalon	E_1	E_2	E_3
$[NO_3^-]$ en mol L^{-1}	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Absorbance	0,4	0,6	0,8

– On prélève enfin 5,0 mL de P que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On complète avec une solution de R (excès de R) jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est notée P'. Dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons, on mesure l'absorbance de P'. On trouve $A_{P'} = 0.5$.

1.	Écrire les demi-équations redox des couples $\mathrm{NO_3^-/NO_2^-}$ et $\mathrm{Cd^{2+}/Cd}$ puis l'équation bilan de la réaction du cadmium sur les ions nitrates.
9	Quelle condition doit vérifier la réaction 1 pour que l'on puisse considérer que la concentration en complexe
∠.	C rose soit égale à la concentration initiale des ions nitrate?
3.	Quelle grandeur caractéristique de la réaction 1 nous permet de prévoir si la condition évoquée dans la question précédente est probablement vérifiée ou non?
	3
4.	Donner l'expression de cette grandeur.
5.	La valeur de cette grandeur doit-elle donc être très grande ou, au contraire, très proche de zéro, (on se trouve toujours dans la condition évoquée à la question 2)?
	5

6.	Le complexe $C_{(aq)}$ est d'un rose que l'on assimilera à du rouge. Absorbe-t-il la lumière visible, (on justifiera la longueur d'onde choisie) : – autour de 450 nm? – autour de 650 nm?
7.	Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les unités.
8.	Que vaut ici le coefficient d'extinction moléculaire sachant que les mesures d'absorbance ont été réalisées dans des cuves de 1 cm de large?
9.	Avec quelle verrerie prélève-t-on les 5,0 mL de solution P?
10.	Que vaut la concentration molaire en ions nitrate dans la solution P'?
11.	Que vaut la concentration molaire en ions nitrate dans la solution P?
12.	Que vaut le titre massique en ions nitrite dans l'eau polluée analysée?

6 Déshydratation

1.		l'aide de formules topologiques, éc a) du cyclohexanol (on nommera le		de déshydratation :
	(b)	o) de l'hexan-1-ol (on nommera le	produit organique formé).	
2.	Que	iel type de catalyseur est en génér	al utilisé pour la déshydratati	on d'un alcool?
				2
3.		ésenter la fixation de ce catalyseu vorise le départ d'une molécule d'e		le votre choix) et expliquer en quoi il

	réalise souvent la transformation dans un montage à reflux. Citer 3 avantages d'un tel dispositif.
(b)	Réaliser le schéma annoté d'un montage à reflux.
(c)	Dans un tel montage, pourquoi l'eau de refroidissement doit-elle entrer par le bas du réfrigérant?

7 Tensioactifs et sulfonates

4.

Une famille courante de tensioactifs est la famille des sulfonates. On synthétise assez facilement cette catégorie d'espèces chimiques par réaction de sulfonation sur un hydrocarbure dont une partie est un cycle benzénique (le groupe sulfonate étant greffé sur le cycle).

1.	tappeler les formules brute et topologique un benzene.
2.	On réalise au laboratoire une réaction de sulfonation du toluène (méthylbenzène) selon la réaction d'équation :
	C_7H_8 + H_2SO_4 = $C_7H_7SO_3H$ + H_2O Toluène acide sulfurique acide 4-toluènesulfonique eau
	On mélange initialement dans un ballon :
	$-46\mathrm{g}$ de toluène;
	$-$ 28 mL d'acide sulfurique concentré (96 % en masse d'H $_2\mathrm{SO}_4,$ densité 1,82).
	Vérifier que les deux réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction envisagée.
	envisagee.
0	
3.	Proposer une formule topologique de l'acide 4-toluène sulfonique obtenu (on ne cherchera pas à développer le groupe acide sulfonique).
4	
4.	L'acide 4-toluène sulfonique a une température de fusion de 106 °C. Le toluène et l'acide sulfurique sont liquides à température ambiante.

Page 20

	(a)
(b)	Quel procédé va permettre de séparer l'acide 4-toluènesulfonique du reste du milieu réactionnel?
	(b)
(c)	Présenter par un schéma annoté le dispositif expérimental permettant de réaliser efficacement cette séparation.
Le r	broduit obtenu est lavé, séché et pesé. On en obtient alors 50 g de produit brut.
_	
` ′	Que vaut, à ce stade de la manipulation, le rendement de la synthèse?
	Que vaut, a ce stade de la manipulation, le rendement de la synthèse :
` ,	Que vaut, a ce stade de la manipulation, le rendement de la synthèse :
	Que vaut, a ce stade de la manipulation, le rendement de la synthèse :
(b)	Quel procédé supplémentaire de purification peut être envisagé?
(b)	
(b)	
(b)	
(b)	Quel procédé supplémentaire de purification peut être envisagé?
	Quel procédé supplémentaire de purification peut être envisagé? On procède à la purification de 20 g du produit précédent. À l'issue du procédé et après séchage, on
	Quel procédé supplémentaire de purification peut être envisagé? On procède à la purification de 20 g du produit précédent. À l'issue du procédé et après séchage, on

5.

Que vaudrait le rendement global de la synthèse si l'on avait purifié la totalité du produit brut?
erme «sulfonate» désigne la base conjuguée d'un acide sulfonique. Proposer une formule topologique du 4-toluènesulfonate (sans développer le groupe sulfonate).
Proposer une formule topologique du 4-dodécylbenzènesulfonate (tensioactif);
Sur la formule précédente, indiquer la partie lipophobe
Cette espèce tensioactive appartient-elle à la catégorie anionique, cationique, ou zwitterionique?
(d)
Le pKA d'un couple acide sulfonique/sulfonate est en général franchement négatif (on peut choisir —7 comme valeur de référence). La réaction d'un acide sulfonique avec l'eau est-elle probablement très limitée ou totale? (On justifiera la réponse en indiquant la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide sulfonique (supposé dissous) et l'eau).

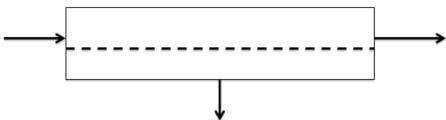
Deuxième partie

Spécifique aux différents centres

8 Bayonne

8.1 Procédés à membrane

1. Les procédés les plus récents de traitement des eaux sont des procédés membranaires. Présentez le principe de la filtration par membrane en complétant le schéma de principe ci-dessous :



	iquer quel type d'espèces sont arrêtées par les catégories de membrane suivantes : Membranes à microfiltration :
(b)	Membrane à ultrafiltration :
(6)	
(c)	Membrane à nanofiltration :
3. Que	el procédé est utilisé pour obtenir de l'eau potable à partir de l'eau de mer?

8.2 hydratation du benzonitrile en benzamide

1.	Donner les formules topologiques du benzonitrile et du benzamide.
2.	On fait réagir en milieu basique $5\mathrm{g}$ de benzonitrile solide et $30\mathrm{mL}$ d'eau oxygénée à 6% en masse (densite $1,13$). Calculer la quantité de matière de péroxyde d'hydrogène apporté.
3.	Écrire l'équation de la réaction sachant que la formation du benzamide s'accompagne, entre autre, de libération de dioxygène.
4.	Le benzamide obtenu purifié est un solide. On peut l'analyser soit par CCM, soit par mesure de la température de fusion soit par une troisième technique. Quelle est-elle?
	4

9 Bordeaux

9.1 Vendanges, Contrôle de maturité

1.	Pourquoi fait-on des contrôles de maturité?					
).	Quelle est la matière première permettant l'élaboration du vin?					
3.	2					
1.	Comment peut-on effectuer les vendanges?					
ó.	Quelle est l'utilité de la table de tri?					
· .	Quelle est la fermentation décisive lors de l'élaboration du vin?					
	Quelle est l'équation chimique modélisant cette fermentation?					
3.	Quels sont les microorganismes nécessaires à sa réussite?					
	·					

9. Qu	uels sont les paramètres physiques qu'il faut contrôler régulièrement lors de cette fermentation?
10	Pau
10.1	Au sujet de l'agar agar
10.1.1	Calcul de mise en œuvre des matières premières
basique	extrait l'agar agar d'un échantillon par dissolution à chaud à 70°C dans une solution légèrement e de soude dont la concentration massique est de $5\mathrm{gL^{-1}}$. Pour préparer cette solution, il faut également le-ci représente 7,5 fois la masse des $20\mathrm{kg}$ d'algues chargées dans le réacteur.
	lculer dans ces conditions la masse d'eau, de soude nécessaire pour réaliser l'opération et la concentration blaire de cette solution. La masse volumique ρ de la solution préparée vaut $1015\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-3}$.
10.1.2	Questions de chimie organique
L'ag	gar agar est un polymère dont le dimère de base est présenté ci-dessous :
H	OH OH OH OH OH
1. Cit	ter les fonctions chimiques présentes et donner la formule brute du dimère ci-dessus.

10.1.3 Phénomène physique et application

1	Définir	un gel et	préciser ce	au'est une	liaison	hydrogène en	repérant	ce type d	e liaison sr	ır le schéma
т.	Dumm	un geret	product or	qu cot unc	maison	mydrogene en	. reperant	cc type u	c maison so	ii ic sciicina

suivant:

2. Citer enfin 3 secteurs d'application de ce gel.

,	

3. À partir de quelle plante peut on extraire l'agar agar?

3.			

10.2 Questions visite d'entreprise

1. Quel est le nom de l'usine qui à été visité?

1.		

2. Quel procédé est utilisé pour dépolluer les eaux usées?

3. À quel grand groupe appartient l'usine que nous avons visitée?

4. Quelles études avaient réalisés le directeur de l'usine .

5. Quel est le nom du site sur lequel l'entreprise est située ?