

NOM DU CANDIDAT :

Olympiades de la Chimie
Concours Régional
Bordeaux – Bayonne – Pau

2011

Thème : Chimie et Eau

d) Toluène :

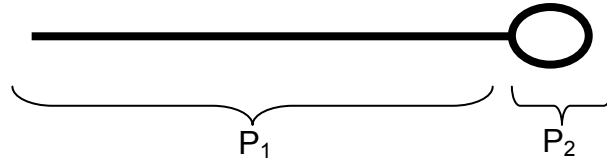
e) 2-méthylpentane :

Parmi eux, lesquels sont miscibles à l'eau ? Justifier.

3. Compléter le texte suivant par les termes appropriés :

« De nombreux composés proches des savons, appelés,
sont capables de nettoyer peaux et cheveux par formation de
qui entraînent les dans les eaux de lavages. Tous
ces produits sont constitués de deux parties d'affinités opposées : une
partie qui aime l'eau, dite
et une chaîne carbonée qui aime l'huile dite
Lorsque l'on introduit ces produits dans l'eau, on observe un abaissement de
la Les ne se
forment qu'au-delà d'une certaine concentration minimale appelée
..... »

4. Les tensioactifs sont généralement représentés par :



Légender ce schéma en nommant les deux parties P₁ et P₂ du tensioactif.

En reprenant cette représentation, dessiner l'action d'un tensioactif sur une salissure grasseuse qui explique le pouvoir de détergence. Comment nomme-t-on la structure obtenue ?

5. L'acide stéarique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ est présent dans les produits démaquillants sous forme de monostéarate de glycérol ou propan-1,2,3-triol. Donner la formule semi-développée du glycérol.

Donner la formule semi-développée du monostéarate de glycérol.

Quelle fonction a-t-on créée lors de la réaction entre l'acide stéarique et le glycérol ?

Repérer sur la molécule de monostéarate de glycérol les parties P_1 et P_2 caractéristiques d'un tensio-actif.

Analyse d'un protocole :

On peut obtenir un tensioactif de synthèse par sulfonation du laurylbenzène.

Au laboratoire, afin de tester les conditions de la réaction, on la réalise sur un réactif plus simple mais ayant des points communs avec le lauryl benzène : le toluène (ou méthyl benzène).

On mélange des proportions environ stoechiométriques d'acide sulfurique concentré et de toluène dans un ballon de 100 mL et on porte à reflux pendant 1 h.

1. Ecrire la formule topologique du laurylbenzène (dodécylbenzène).
2. Ecrire la formule topologique du produit de la réaction de sulfonation du laurylbenzène (ce produit sera noté X dans les questions suivantes).
3. Indiquer et nommer sur la formule précédente les deux parties qui permettent de donner à cette espèce chimique le statut de tensioactif.
4. Démontrer que la masse molaire du toluène vaut $92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5. On a apporté 30 mL de toluène. Quelle est la quantité de matière correspondante, sachant que la densité du toluène vaut 0,867 ?

6. Proposer une formule développée de Lewis pour l'acide sulfurique.

7. Quel volume d'acide sulfurique doit-on apporter dans la mesure où la transformation est réalisée dans les proportions stœchiométriques de la réaction.

On donne pour l'acide sulfurique concentré utilisé : Densité = 1,86 ; pureté = 96% massique ; $M(S) = 32 \text{ g/mol}$; $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ et $M(H) = 1 \text{ g/mol}$.

8. En n'oubliant pas que le soufre est moins électronégatif que l'oxygène, présenter l'accrochage du toluène sur l'acide sulfurique à l'aide d'une flèche représentant un déplacement de doublet d'électrons.

Prolonger ce déplacement d'électrons en proposant le décrochage d'un groupe d'atomes.

Présenter enfin le résultat de ces déplacements.

La réaction est-elle terminée (justifier) ?

9. Faire un schéma du montage dans lequel on réalise la transformation.

10. Après une succession d'opérations de séparation et de purification, on a récupéré 33,0 g d'un solide blanc : le paratoluène sulfonate de sodium.

a) Une des étapes du procédé consiste en une filtration sous pression réduite à l'issue d'une précipitation du sulfonate dans de l'eau salée. Réaliser un schéma annoté du dispositif correspondant.

b) Sur ce même dispositif, le produit est lavé. Avec quel type de solution aqueuse ? (justifier)

(L'ion paratoluène sulfonate est très peu soluble dans l'eau salée saturée froide, assez soluble dans l'eau salée saturée chaude et très soluble à toutes températures dans l'eau déminéralisée.)

c) Quel procédé final de purification peut-on mettre en œuvre ?

d) Présenter en quelques lignes le principe de cette technique de purification.

11. Que vaut le rendement de la synthèse.

(La masse molaire du paratoluène sulfonate de sodium est de 194 g.mol^{-1})

12. A l'aide de quelle technique a-t-on pu vérifier que le solide obtenu était bien du paratoluène sulfonate de sodium ?

13. Il existe d'autres isomères de positions de l'ion toluènesulfonate. Présentez-les ci-dessous : noms et formules topologiques (on ne développera pas le groupe sulfonate).

Analyses des eaux :

Analyse d'un protocole :

Une des analyses permettant de connaître la qualité d'une eau est la détermination de son indice de permanganate. Pour déterminer la charge en effluents organiques oxydables, on procède à l'oxydation des matières par un excès de permanganate de potassium en milieu acide et à chaud pendant dix minutes. L'excès de permanganate est ensuite réduit par de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. On détermine ainsi la quantité de permanganate qu'il faut utiliser pour oxyder les effluents organiques dans un litre d'eau et on l'exprime en masse de dioxygène qui aurait permis la même oxydation théoriquement.

Pour qu'une eau soit potable, la législation française préconise un indice de permanganate inférieur à 5 mg de O_2 par litre.

Remarque : cette analyse est recommandée pour les eaux potables ou brutes (eaux souterraines ou de rivières) mais pas pour les eaux résiduaires industrielles pour lesquelles on détermine plutôt la DCO ou demande chimique en oxygène en utilisant comme oxydant le dichromate de potassium.

Protocole :

- Introduire un volume mesuré précisément de 100 mL d'eau du robinet à analyser dans un erlenmeyer de 250 mL
- Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 20%
- Agiter
- Porter à ébullition douce
- Ajouter un volume précis $V_0 = 20,0$ mL d'une solution de permanganate à une concentration $C_0 = 0,00200$ mol.L⁻¹
- Puis après 10 minutes, verser dans le liquide encore chaud, à la burette, une solution titrée d'acide oxalique à $C_a = 0,00500$ mol.L⁻¹ jusqu'à décoloration du permanganate. Soit $V_a = 16,00$ mL le volume équivalent.

1. Ecrire l'équation de demi-réaction du couple rédox $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

7. Déterminer le nombre de moles de dioxygène qu'il aurait fallu théoriquement utiliser pour obtenir le même résultat sachant que le couple rédox intervenant est alors O_2 / H_2O (écrire la demi-réaction rédox correspondante et comparer à celle de MnO_4^- / Mn^{2+}).

8. En déduire la masse de dioxygène exprimée en mg (appelée « indice de permanganate ») qu'il aurait fallu pour oxyder les composés organiques oxydables présents dans un litre d'eau.

Masse molaire de $O_2 = 32 \text{ g.mol}^{-1}$.

Conclusion ?

Dosage de $O_{2(aq)}$ (Winkler) :

Le dioxygène dissous dans l'eau peut être dosé par la méthode de Winkler qui est un dosage indirect par différence qui repose essentiellement sur une suite de réactions d'oxydoréduction.

Dans un premier temps tout le dioxygène dissous d'une quantité précisément connue d'eau (320 mL) réagit avec un excès de manganèse (II) en milieu basique.

Réaction 1 : Introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique :

1. Le manganèse (II) existe sous deux formes : $Mn^{2+}_{(aq)}$ et $Mn(OH)_{2(s)}$. Une de ces deux espèces prédomine largement sur l'autre, laquelle ? (justifier)

2. Ecrire la réaction traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} provenant de $MnCl_2$ et des ions hydroxyde provenant de $NaOH$. Le solide formé est $Mn(OH)_2$.

3. Sous quel nom est plus connu l'hydroxyde de sodium ?

4. Pourquoi prend-on soin de boucher rapidement, et sans emprisonner d'air, l'erenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?

Réaction 2 : Oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par O_2 en Mn_2O_3 :

5. Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ou de $\text{O}_2(\text{aq})$, doit être en excès ?

6. Après réaction avec le dioxygène, le manganèse (II) a été oxydé en manganèse (III). De son côté comment s'est transformé le dioxygène ? Ecrire la réaction d'oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par O_2 en Mn_2O_3 en milieu basique.

Réaction 3 : retour en milieu acide et dismutation de Mn_2O_3 :

7. Qu'appelle-t-on une réaction de dismutation ?

8. Ecrire la réaction de dismutation de Mn_2O_3 en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$. La réaction est totale et les ions H^+ sont en excès.

Réaction 4 : réduction du MnO_2 par I^- :

9. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre $\text{MnO}_2(\text{s})$ et I^- en milieu acide. Les couples mis en jeu sont : $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$ et I_2/I^- .

Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 apparu par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

10. Ecrire la réaction de dosage entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les couples mis en jeu sont : I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

11. Le I_2 formé est dosé par une solution d'ions thiosulfate de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que vaut la concentration massique en $\text{O}_{2(\text{aq})}$ dans l'eau étudiée ?

On donne :

- volume versé à l'équivalence de la réaction de dosage : $V_E = 12,0 \text{ mL}$.
- Masse molaire moléculaire de O_2 : $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

12. Le dosage colorimétrique s'effectue en présence d'empois d'amidon. À quoi sert-il ?

13. Au regard du tableau ci-dessous que peut-on conclure quant à la qualité de l'eau ?

Qualité d'une eau

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
O ₂ dissous en mg.L ⁻¹	>7	5 à 7	3 à 5	<3

14. De quel paramètre doit-on tenir compte pour évaluer la quantité de O₂ dissous ?

Traitement des eaux :

Questionnaire :

1. Citer trois désinfectants de l'eau brute.
2. Citer un désinfectant ayant un effet rémanent non nul.
3. Que signifient les initiales « M.E.S. » ?
4. Après prélèvement et tamisage, un certain nombre d'additifs sont apportés à l'eau brute en vue de son traitement. Indiquer quel sera le rôle de chacun d'entre eux :
 - chaux :
 - CO₂ :

- acide :

- coagulant :

- charbon actif :

5. La station de traitement des eaux contient un ozoneur.

a) Quelle est la formule brute de l'ozone ?

b) Proposer une formule développée de l'ozone.

c) L'ozone est produit à partir du dioxygène de l'air :

- étape 1 : une molécule de dioxygène est coupée en deux atomes d'oxygène sous l'action de rayonnements UV ;

- étape 2 : chaque atome d'oxygène ainsi formé se fixe sur une molécule de dioxygène.

On aboutit ainsi à la formation d'ozone.

Proposer des équations de réaction correspondant aux deux étapes présentées ci-dessus ainsi qu'une équation globale de formation d'ozone à partir de dioxygène.

d) L'ozone est utilisé pour ses propriétés oxydantes. Son réducteur conjugué est le dioxygène. Ecrire la demi-équation rédox du couple ozone/dioxygène.

e) En quoi l'ozone est-il considéré comme « plus propre » par rapport au dichlore en tant qu'additif préoxydant lors du traitement des eaux ?

Questionnaire sur les visites et conférences à Bordeaux :

Lors de la sortie-atelier scientifique sur l'île d'Arcins, l'animateur nous a présenté la flore et la faune de l'île.

1. Nous y avons vu beaucoup de saules. Quelle substance peut-on extraire de l'écorce du saule qui a des applications pharmacologiques ? Quel a été le grand groupe chimique allemand le premier à commercialiser ce médicament ?

2. Qu'appelle-t-on plancton ?

8. La courbe d'évolution de salinité de la Garonne à Bordeaux au cours du temps montre deux pics qui se reproduisent tous les jours. A quoi correspondent ces pics ?
Quelle est l'origine du « bouchon vaseux » dans l'estuaire de la Gironde ?

9. Qu'est-ce qui peut expliquer « la couleur marron » plus ou moins importante de l'eau de Garonne ?

10. Quel est le risque encouru de l'existence d'un excès de sédiments donc de turbidité dans l'eau de Garonne ?

11. Quel est le rôle joué par la photosynthèse ?

12. Qu'entraîne une diminution de la photosynthèse due à la turbidité ?

13. Qu'entraîne l'existence d'une concentration trop élevée de matières phosphatées (polyphosphates,...) et de matières azotées (ions nitrate, engrais,...) dans les cours d'eau à faible débit ou les eaux stagnantes ?

14. Un des problèmes de la Garonne, déjà évoquée sur l'île d'Arcins, est la diminution de la ripisylve. Définir ce terme.

15. Quel est son rôle ?

16. Lors de la visite des stations d'épuration de la SAFT, nous avons vu plusieurs appareillages industriels de traitement des eaux. En citer trois.

17. Que fabrique l'usine SAFT à Bordeaux ?

- des photopiles pour panneaux solaires
- des batteries de secours pour l'aviation
- des piles au lithium type LR6
- des batteries pour téléphones portables
- des batteries qui équipent les TGV

18. Quels sont les deux métaux toxiques présents dans les rejets des ateliers de fabrication de la SAFT et que les stations d'épuration ont pour but d'éliminer ?

Madame Serani, enseignant-chercheur à l'Université Bordeaux 1, nous a présenté lors de sa conférence à l'ENSCBP les potentialités de l'eau supercritique pour l'énergie, l'environnement et les matériaux.

19. Mais que signifie le terme supercritique ? Comment obtient-on l'eau supercritique ?

20. Qu'est-ce que l'oxydation hydrothermale ? A quoi sert-elle ?

21. Pour quelles autres applications, l'eau supercritique pourrait elle être également utilisée ?

Questionnaire sur les visites et conférences à Pau :

1. La partie solide (colloïde) des argiles est elle chargée :
 - positivement ?
 - Négativement ?

2. Après traitement une eau potable doit elle contenir en mg/l moins de :

	A	B	C
COT	20	2	0,2
Pesticides	0,01	0,0001	0,1
Aluminium	0,002	0,2	2
Chlorures	2,5	250	25

3. Définissez en une phrase le phénomène de coagulation et donnez la caractéristique majeure d'un agent de coagulation.

4. Définissez en une phrase le phénomène de floculation.

5. La désinfection par un agent chloré est elle obligatoire :

- oui ?
- non ?

Pourquoi ? (courte phrase)

6. Une usine typique de potabilisation d'eau de rivière met au minimum en œuvre les opérations suivantes : sédimentation, désinfection chlorée, floculation, dégrittage, préchloration, coagulation, filtration. Mettez les dans l'ordre de l'écoulement de l'eau, de l'entrée dans l'usine à la sortie dans la canalisation du réseau de distribution.

7. La sédimentation d'un floc d'argile dans l'eau dépend des paramètres suivants :

- Rayon R du floc
- Différence de masse spécifique $\Delta\rho$ entre le floc et l'eau
- Viscosité γ de l'eau

La vitesse limite de sédimentation du floc est donnée par la loi de Stokes :

$$V = k \cdot f(R, \Delta\rho, \gamma)$$

k est une constante de proportionnalité.

Donnez l'expression exacte de la fonction $f(R, \Delta\rho, \gamma)$.

8. Donnez quelques traitements pouvant être effectués afin de purifier les composés préparés à CHIMEX.

9. Quelle est la grande différence qui existe entre les 2 unités de production de CHIMEX ?

10. D'où viennent les fluides utilisés par CHIMEX ?

11. CHIMEX est-il dépendant de l'OREAL ?

12. Quel type de réaction d'hydrogénation peut-on faire à CHIMEX ?

13. Les cuves des réacteurs sont-elles toujours en inox ? Avantage et inconvénient ?

14. Comment (par quoi) l'énergie est-elle fournie pour chauffer les réactions ?

15. Quelle est l'importance du ratio pression/température dans la phase de purification ?

16. Quelle est la première entreprise visitée ?

Questionnaire spécifique aux élèves de Bayonne - TP « hydratation du benzonitrile » :

1. Ecrire la formule semi-développée du benzonitrile.

2. Ecrire la formule du benzamide, produit de la réaction entre le benzonitrile et le peroxyde d'hydrogène.

3. Les autres produits de la réaction sont le dioxygène et l'eau. Ecrire l'équation de la réaction.

4. La masse molaire du benzonitrile est $M_1 = 103 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse molaire du benzamide est $M_2 = 121 \text{ g.mol}^{-1}$. La réaction est réalisée, entre autres, dans les conditions suivantes :
 - le benzonitrile est le réactif limitant ;
 - on apporte initialement 20 g de benzonitrile.

Après avoir effectué la réaction ainsi qu'une série d'opérations de séparation, on obtient 16 g de benzamide brut.

Que vaut le rendement de la synthèse en produit brut ?

5. On procède ensuite à la recristallisation de la moitié du produit brut précédemment obtenu. On récupère finalement 6,5 g de benzamide purifié.

a) Que vaut le rendement de la recristallisation ?

b) Que vaut le rendement global de la synthèse ?

6. On analyse le produit obtenu par CCM.

On réalise 5 dépôts numérotés de 1 à 5 :

1 : produit brut ;

2 : produit purifié ;

3 : benzonitrile commercial ($R_f = 0,8$) ;

4 : benzamide commercial ($R_f = 0,5$) ;

5 : acide benzoïque commercial ($R_f = 0,2$).

Après élution et révélation, on constate que le produit est bien du benzamide, mais qu'il reste un peu de benzonitrile dans le produit brut.

a) Que signifient les initiales "CCM" ?

b) Que signifient les initiales " R_f " ?

c) Que veut dire le terme "élution" ?

d) Décrire en quelques mots une technique de révélation.

e) Présenter, sur le schéma ci-dessous l'allure du chromatogramme obtenu.

