

Académie de Poitiers XXXVèmes Olympiades Académiques « Chimie dans la Ville »

Mercredi 16 janvier 2019 – Durée 2h : 14h-16h – Barème sur 90 points

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **6 février 2019** de 14h à 17h. Les 6 premiers passeront ensuite une **épreuve d'entretien** à l'IUT en **mars 2019** de 14h à 17h. (convocation par mail). Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à Paris les 3, 4 et 5 avril 2019.

La première partie de chimie générale, minérale et organique, traite de la pollution due à la circulation automobile. La seconde partie de chimie organique traite des polymères.

Partie A : Pollution due à la circulation automobile

Doc 1. La pollution en ville visible sur les immeubles, d'après un article de La Charente libre Par Clément Lannuque, publié le 1 mars 2012 - Photo Majid Bouzzit

La pollution liée au trafic automobile devient préoccupante en ville et particulièrement rue de Montmoreau, à Angoulême, où une station de mesure vient d'être implantée.

Les habitations qui bordent cette double voie portent fortement les stigmates des gaz d'échappement. Une épaisse poussière noire recouvre les pierres blanches des bâtisses ce qui forme une juxtaposition de murs délabrés.



Doc 2.

Les voitures dont les moteurs fonctionnent avec un carburant à base de pétrole, rejettent dans l'atmosphère des gaz comme l'ozone, des oxydes d'azote, des produits soufrés, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone et des particules fines. Dans l'atmosphère, au contact du dioxygène ou de la vapeur d'eau, il apparaît de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique qui retombent en se mêlant à la pluie.

Par ses rejets, la pollution automobile concourt à la formation de pluies acides.

Ces eaux acidifiées peuvent endommager les bâtiments dans nos villes mais aussi la faune et la flore. Les pluies acides ne sont toutefois pas apparues avec l'industrialisation, elles étaient présentes de tout temps à la suite des éruptions volcaniques.

Doc 3.

Les véhicules, dont les carburants sont à base de pétrole, libèrent dans l'air des oxydes d'azote (NO_x), entraînant ainsi une pollution atmosphérique. À très haute température, et sous une pression élevée, le diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ de l'air réagissent pour former du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$. Ce gaz réagit ensuite avec le dioxygène de l'air pour donner du dioxyde d'azote $\text{NO}_2(\text{g})$, gaz de couleur rousse.

Doc 4.

Le calcaire, composé principalement de carbonate de calcium, est très sensible à l'acidité ambiante et se dégrade facilement au cours d'une réaction formant notamment du dioxyde de carbone

Données

Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{H})=1,0$ $M(\text{C})=12,0$ $M(\text{N})=14,0$ $M(\text{O})=16,0$ $M(\text{Ca})=40,0$
Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$

A.1. Formation d'oxyde d'azote NO_x (g)

A.1.1. Ecrire la réaction de synthèse du monoxyde d'azote qui a lieu dans les moteurs.

A.1.2. Ecrire la réaction de synthèse du dioxyde d'azote qui a lieu dans l'atmosphère.

A.1.3. Rappelez comment l'on peut piéger ce dernier en laboratoire.

A.2. Formation d'acide nitrique HNO_3 (aq) dans l'atmosphère

Elle se fait en plusieurs étapes qui font intervenir les couples Ox/Red: NO_2/NO ; HNO_3/NO_2 ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

A.2.1. Ecrire les demi-équations électroniques qui correspondent à chaque couple.

A.2.2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par le dioxygène en présence d'eau.

A.3. Etude de la solution aqueuse d'acide nitrique

A.3.1. Définir un acide selon Brönsted.

A.3.2. Écrire la réaction de l'acide nitrique avec l'eau.

A.3.3. Une solution d'acide nitrique de concentration $c = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 4,5$.

L'acide nitrique est-il un acide fort ou faible ? Justifier.

A.4. Action de l'acide nitrique sur les pierres en calcaire.

On étudie l'action de l'acide nitrique sur une pierre de calcaire composée majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 en déterminant la quantité de matière de dioxyde de carbone formé.

La masse de la pierre en calcaire vaut $m = 0,50 \text{ g}$.

Dans un ballon fermé de 500 mL et muni d'un capteur de pression, à l'instant $t = 0$, on verse sur la roche un volume $V_A = 200 \text{ mL}$ d'acide nitrique de concentration en ions oxonium H_3O^+ $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les couples mis en jeu sont $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

A.4.1. Justifiez que l'équation de la réaction s'écrive : $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

A.4.2. Pourquoi les ions calcium et nitrate ne figurent-ils pas dans l'équation de la réaction ?

A.4.3. Calculer la quantité de matière de chacun des réactifs.

A.4.4. Compléter littéralement le tableau d'avancement.

A.4.5. Calculer l'avancement maximal x_{max} .

Lorsqu'il se forme un gaz au cours d'une transformation chimique, il peut être judicieux, si le volume du milieu réactionnel est constant, de mesurer l'évolution de la pression du système clos. Si l'on suppose ce gaz comme étant parfait, on peut écrire que l'augmentation de la pression $\Delta P = (P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité $n(\text{CO}_2(\text{g}))$ de dioxyde de carbone formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans le ballon :

$$(P - P_i) \times V_{\text{gaz}} = n(\text{CO}_2(\text{g})) \times R \times T$$

P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$, P la pression mesurée par le capteur et T la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience). P et P_i sont les pressions exprimées en Pascal (Pa).

V_{gaz} : volume occupé par le gaz dans le récipient clos exprimé en m^3

R constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; T température en Kelvin, ici 298 K

Relevé des valeurs de pression au cours de l'expérience :

on mesure à l'état initial $P_i = 1013 \text{ hPa}$ et à l'état final $P_f = 1109 \text{ hPa}$.

A.4.6. Quelle est la relation donnant l'avancement x de la réaction en fonction de $(P - P_i)$, V_{gaz} , R , T ?

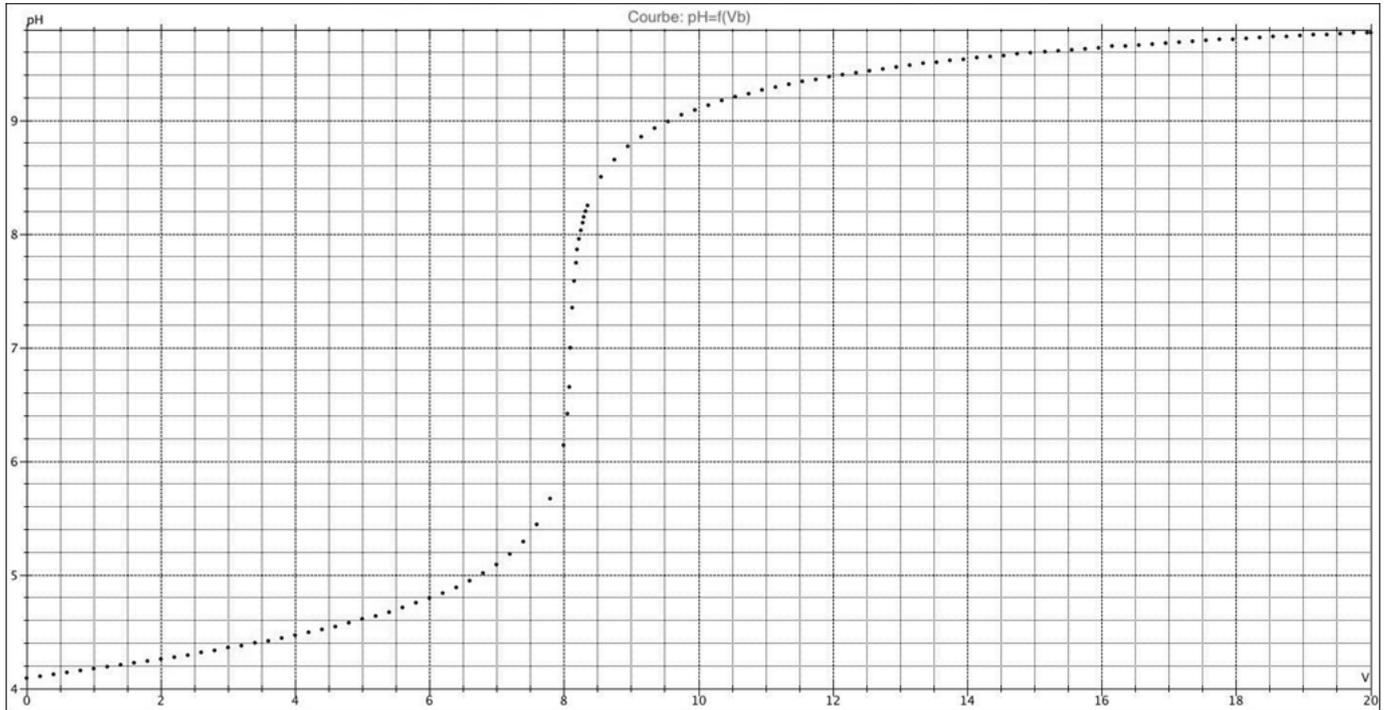
A.4.7. Écrire la relation donnant l'avancement x_f en fonction de P_f , P_i , V_{gaz} , R et T . Calculer x_f puis calculer le taux d'avancement et conclure sur la réaction entre l'acide nitrique et le calcaire.

A.5. Dosage de l'acide nitrique dans de l'eau de pluie acidifiée

A l'aide d'une pipette jaugée, on prélève $V_A = 20$ ml d'une eau de pluie que l'on verse dans un erlenmeyer de 50 mL. Le papier pH en donne une valeur proche de 4.

Le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration molaire apportée $C_B = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par pH-métrie.



A.5.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

A.5.2. Ecrire l'équation support de la réaction de dosage.

A.5.3. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

A.5.4. Calculez la constante d'équilibre de la réaction. Conclure.

A.5.5. Donner la définition générale de l'équivalence d'une réaction de dosage.

A.5.6. En utilisant la courbe de titrage et en explicitant la démarche, déterminer le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

A.5.7. En déduire la concentration de l'acide nitrique dans la solution d'eau de pluie. Le résultat confirme-t-il la valeur donnée par le papier pH ?

A.5.8. Montrer qu'une erreur de 0,1 unité pH au voisinage de 7 représente une augmentation de la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'au moins 20 %.

A.5.9. Il reste à déterminer l'intervalle de confiance que l'on peut avoir sur la mesure de la concentration en acide nitrique.

- Sachant que l'indication sur le flacon d'hydroxyde de sodium est de $C_B = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ proposez un encadrement de la valeur C_B

- Sachant que l'indication sur la burette est $\pm 0,05$ mL proposez un encadrement de la valeur $V_{B\text{éq}}$

- Sachant que l'indication sur la pipette jaugée est $\pm 0,02$ mL proposez un encadrement de la valeur V_A

En déduire un encadrement de la valeur de la concentration en acide nitrique dans cette eau de pluie.

A.5.10. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

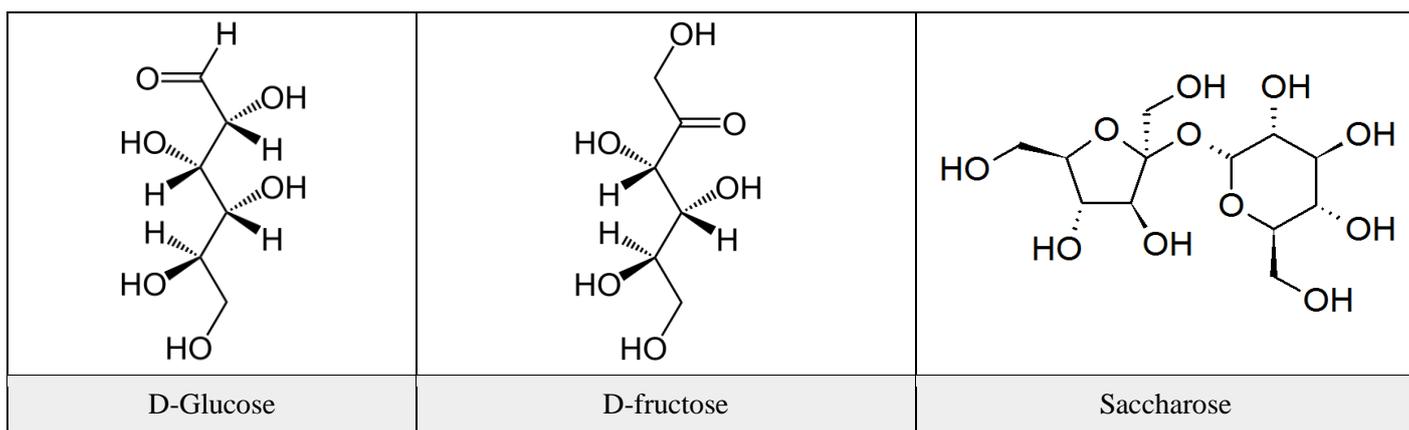
Indicateur coloré	Couleur Acide	Zone de virage	Couleur Basique
Rouge de méthyle	rouge	4,2-6,3	jaune
Papier de tournesol	rouge	4,5-8,3	bleu
Pourpre de bromocrésol	jaune	5,2-6,8	violet
Bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6	bleu
Rouge de phénol	jaune	6,6-8,0	rouge
Rouge neutre	rouge	6,8-8,0	jaune orangé

A.6. De l'éthanol dans l'essence.

Les agrocarburants peuvent donc participer à diminuer la pollution de nos villes. L'un d'eux est l'éthanol que l'on retrouve dans l'E85 et l'E10. Il est obtenu par fermentation de sucres stockés par des végétaux.

De nombreuses plantes peuvent contenir du sucre en grande quantité : le palmier à sucre, le palmier dattier, le sorgo, l'érable. La production industrielle se fait à partir de canne à sucre ou de betterave sucrière. La canne à sucre est cultivée dans les zones intertropicales. La betterave sucrière se trouve dans les zones tempérées (Canada, Europe, Russie). Le sucre est stocké dans la racine de la betterave au cours de sa première année de développement. Au cours de l'année suivante, la plante utilise cette réserve pour pousser. C'est donc à la fin du premier cycle qu'il faut la ramasser. Le sucre blanc est obtenu après plusieurs opérations (récolte, lavage, découpage, diffusion, épuration, évaporation, essorage). Il peut alors être transformé en alcool par fermentation. Il sera isolé par distillation.

Le saccharose est formé à partir du D-glucose et du D-fructose.



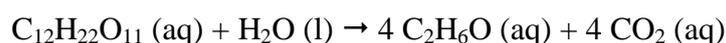
A.6.1. Quelle est la formule brute du D-glucose et celle du D-fructose ? En déduire la relation qui existe entre ces deux composés.

A.6.2. Sont-ils stéréoisomères ?

A.6.3. Entourez les groupes fonctionnels de différentes couleurs et nommez-les. A quelle famille appartient le glucose ? Le fructose ?

A.6.4. Définir un carbone asymétrique et repérez-les par un astérisque sur le D-fructose.

La fermentation alcoolique des jus de fruits ou de plantes sucrées, par des microorganismes, conduit à la production d'alcool. La betterave, riche en saccharose, permet cette préparation suivant la réaction supposée totale:

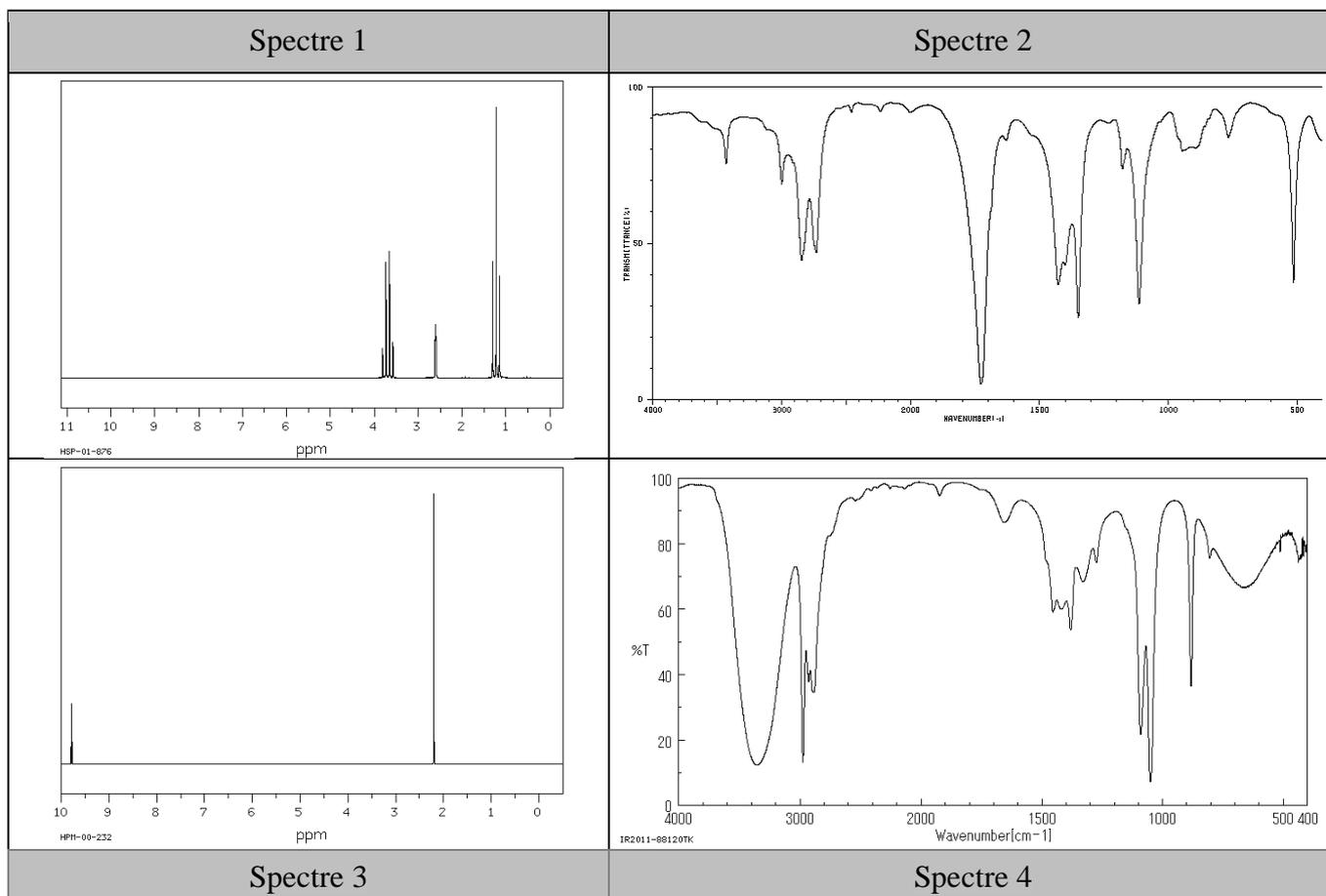


A.6.5. Donnez la formule développée de l'éthanol.

A.6.6. Deux spectres de l'éthanol sont imprimés ci-dessous mais mélangés avec deux spectres de l'éthanal. Déterminez avec justification les deux spectres de l'éthanol.

Données : nombres d'onde en spectroscopie infrarouge

Liaison	O – H libre	O – H lié	N–H	C–H	C=O	C=C
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3600 Bande fine	3200 - 3400 Bande large	3100-3500	2700-3100	1650-1750	1625-1685



Partie B : Autour des polymères

Les **polymères** (étymologie : du grec *polus*, plusieurs, et *meros*, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités). **Les macromolécules sont de longues chaînes d'atomes assemblés par des liaisons covalentes.** La formation de ces longues chaînes est appelée polymérisation.

On appelle degré de polymérisation, **le nombre de monomères qui constituent le polymère.**

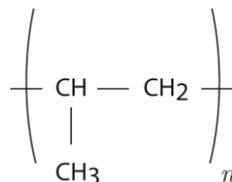
Les polymères les plus connus sont (extrait de Wikipédia) :

- les fibres naturelles :
 - fibres de polyholoside (polymère de sucres) :
 - cellulose : bois, papier, textiles naturels (chanvre, lin, coton) ;
 - sucres lents : amidon, glycogène, et d'autres fibres...
 - fibres protéiques : cuir (collagène), soie et laine (kératine), etc. ;
- les acides nucléiques, ADN et ARN, polymères de nucléosides reliés par des ponts phosphate
- les protéines qui sont des polymères d'acides aminés
- les matières plastiques ;
- les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels ;
- les colles ;
- les peintures ;
- les résines.

B.1. Le polypropylène

Certains personnels de laboratoire utilisent une blouse tissée en polypropylène.

Le motif de cette macromolécule est :



B.1.1. S'agit-il d'une fibre naturelle, artificielle, synthétique ? Justifier.

B.1.2. Donner la formule et le nom du monomère.

B.1.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de ce polymère.

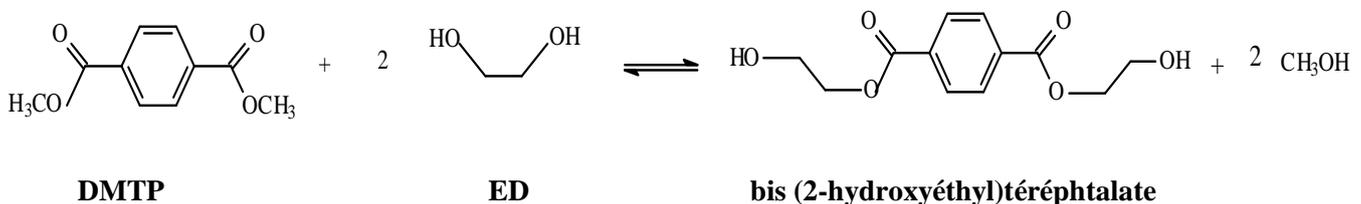
B.1.4. La masse molaire moyenne du polypropylène est de $84 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, en déduire le degré de polymérisation moyen de ce polymère.

B.2. Polyéthylènetéréphtalate ou PET (données en page 7)

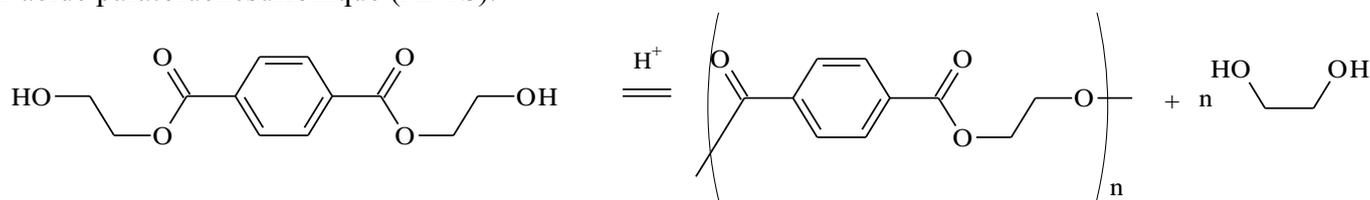
L'un des polymères les plus importants du point de vue industriel est le polyéthylènetéréphtalate noté PET. Sa synthèse s'effectue à partir de 15 g de diméthyltéréphtalate (noté DMTP) et 250 mL d'éthylèneglycol ou éthanediol (noté ED) ; la première étape est la suivante (réaction (1)) :

Étape 1 :

Réaction (1)



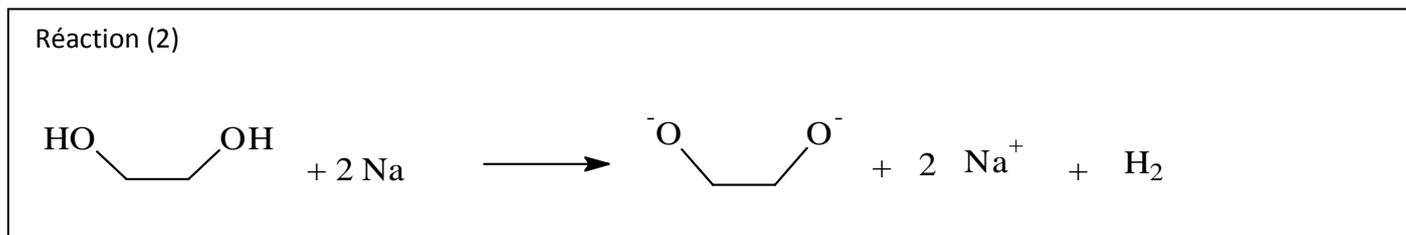
L'étape 2 correspond à la polymérisation du bis (2-hydroxyéthyl)téréphtalate, réaction catalysée par l'acide paratoluènesulfonique (APTS).



B.2.1. Pour la réaction (1) de l'étape 1, donner pour chaque réactif :

- sa formule brute,
- la (ou les) fonction(s) organique(s) qu'il possède, modifiée(s) par la réaction (1),
- la quantité de matière utilisée pour la synthèse.

Cette première étape se fait en présence d'un morceau de sodium, qui réagit avec l'ED selon la réaction (2) :



B.2.2. Dans cette réaction, le sodium intervient-il en tant que :

oxydant ? – réducteur ? - catalyseur ? – acide ? – base ? Justifier votre réponse.

On chauffe à reflux pendant 30 minutes.

B.2.3. Que signifie « chauffer à reflux » ? Quel est le rôle de cette opération ?

On procède ensuite à une distillation fractionnée du mélange réactionnel obtenu.

B.2.4. Faire le schéma annoté du montage de distillation fractionnée réalisable au laboratoire.

B.2.5. Quelle est la nature du produit distillé ? Justifier.

On en recueille 3,6 mL.

B.2.6. Déterminer la quantité de matière correspondante.

B.2.7. Calculer l'avancement final de la transformation chimique (1).

B.2.8. En déduire le taux d'avancement de la transformation chimique (1).

Le contenu du ballon est ensuite refroidi ; on ajoute quelques glaçons, et on récupère le bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate solide par filtration sous pression réduite.

B.2.9. Quel matériel utilise-t-on pour réaliser une filtration sous pression réduite ?

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Températures d'ébullition en $^{\circ}\text{C}$ (sous pression atm) :

DMTP : 288 ED : 196 CH_3OH : 65

Températures de fusion en $^{\circ}\text{C}$ (sous pression atm) :

DMTP : 140 bis(2-hydroxy éthyl)téréphtalate : 108

Densités : ED : 1,1 CH_3OH : 0,79

FIN DE L'ÉPREUVE