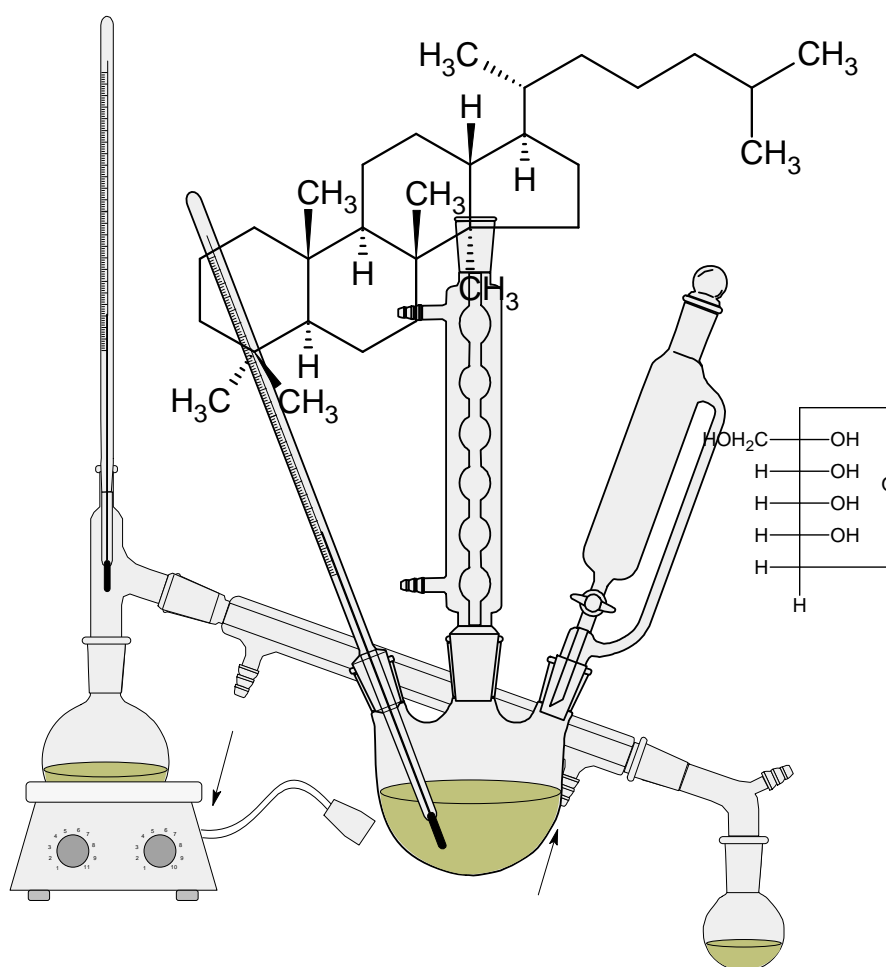


NOM DU CANDIDAT :

Olympiades de Chimie Concours Régional Bordeaux - Bayonne

2010

Thème : chimie et agro-ressources



Questionnaire : engrais.

- 1) Lorsqu'il est sous la forme PO_4^{3-} , l'ion phosphate contenu dans les engrais est une espèce basique dérivée de l'acide phosphorique H_3PO_4 . On remarque que le passage direct de l'acide phosphorique à cet ion phosphate implique la perte de trois ions H^+ . Donner les formules des espèces chimiques acido basiques intermédiaires A et B intervenant dans les couples acide/base suivants :



A :

B :

- 2) Associer à chacun des couples précédents la valeur de son pK_A en choisissant parmi les trois valeurs suivantes : 7,2 12,4 2,1 (justifier la réponse)

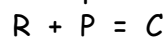
- 3) Présenter les résultats des deux questions précédentes sous la forme d'un diagramme de prédominance en fonction du pH.

- 4) Lorsqu'on dose les ions phosphate d'une solution d'engrais, on travaille dans un milieu aqueux dont le pH se situe entre 4 et 5. Sous quelle forme se trouve finalement le phosphate qui sera dosé ?

- 5) Le dosage va se faire grâce à une technique spectrophotométrique.

Principe du dosage :

En présence du « réactif phosphomolybdique » noté R , les ions phosphates notés P forment quantitativement un ion complexe jaune noté C qui peut être dosé par spectrophotométrie dans le visible. La réaction de complexation peut être représentée de la façon simplifiée suivante :



On prépare dans un premier temps des solutions de complexe de concentrations connues afin de construire une droite d'étalonnage.

On préparera par la suite une solution à l'aide de l'engrais. La mesure de l'absorbance de cette solution doit nous permettre de déterminer une concentration en ions phosphate et de vérifier l'indication de la boîte d'engrais : P : 16

MODE OPÉRATOIRE

Fabrication d'une solution mère M : On a pesé 0,810 g de dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 que l'on a dissous dans une fiole jaugée de 2,0 L et on a complété au trait de jauge à l'eau distillée. Soit M la solution obtenue.

Cette solution M va être mélangée selon différentes proportions avec de l'eau ainsi qu'avec le réactif R afin de préparer différentes solutions étalons dans des tubes numérotés de 0 à 4. Dans chaque mélange, le volume apporté de M est noté V_M , le volume d'eau V_{eau} et le volume apporté de solution de R sera toujours égal à 2,5 mL. (voir tableau)

Fabrication de la solution S d'engrais :

Peser avec précision une masse d'engrais $m = 2,5$ g.

Transvaser sans perte dans une fiole jaugée de volume $V = 100,0$ mL.

Compléter au trait de jauge à l'eau distillée.

Diluer 10 fois la solution obtenue afin d'obtenir 50,0 mL de solution S.

Préparer un tube noté X pour une mesure spectrophotométrique. (voir tableau)

Mesures d'absorbances à 470 nm :

voir dernière ligne du tableau.

Récapitulatif

Tube	0	1	2	3	4	X
V_{eau} (mL)	7,5	7	6,5	5,5	5	6,5
V_M (mL)	0	0,5	1	2	2,5	1 mL de S
V_R (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
C_i (mol.L^{-1})	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_X
A	0	0,19	0,38	0,74	0,93	0,70

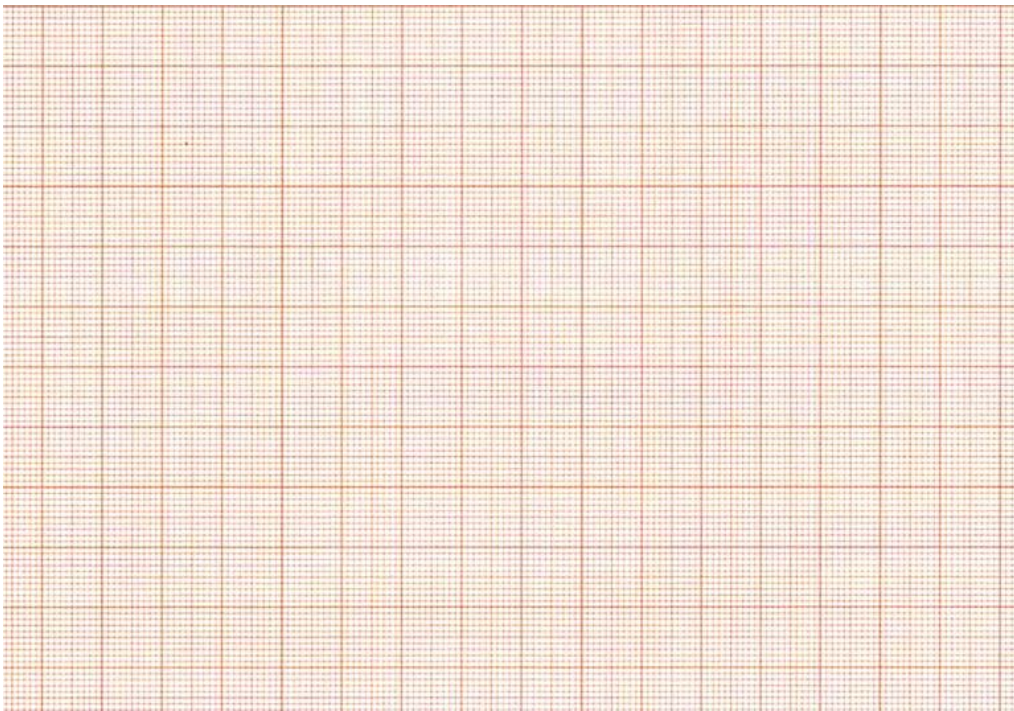
5.a) Quelle est, grossièrement, la couleur d'une radiation de longueur d'onde 470 nm.

5.b) Justifier le choix de cette longueur d'onde de travail pour des mesures d'absorbance censées traduire la concentration en ion complexe jaune C.

5.c) Calculer C_M , la concentration molaire en élément phosphore P dissous dans la solution mère. (masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H : 1 O : 16 P : 31 K : 39,1)

5.d) Indiquer les valeurs des concentrations C_0 à C_4 en phosphore dans les différents tubes. (on présentera le calcul détaillé de la concentration C_4)

5.e) Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.



5.f) Quelle loi cette courbe met-elle en évidence ? Exprimer cette loi de façon détaillée en prenant soin de préciser les unités de toutes les grandeurs présentées.

5.g) Déterminer la concentration C_x .

5.h) Comment a-t-on procédé pour réaliser la dilution permettant d'obtenir les 50 mL de solution S ?
(on justifiera le volume prélevé ainsi que la verrerie à utiliser)

5.i) En déduire le % associé à l'élément phosphore dans l'engrais étudié.
(masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1 O : 16 P : 31 K : 39,1)

On avait eu au préalable l'idée de préparer les solutions étalons de notre phosphate P à partir d'une solution d'acide phosphorique. Malheureusement la concentration c_a de cet acide a été partiellement effacée. (on lit juste : « ... $2\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ », mais on ne sait pas s'il y avait d'autres chiffres écrits avant.)

On décide de réaliser un dosage colorimétrique grâce à un indicateur coloré acido-basique : la phénolphtaléine dont la zone de virage se situe aux alentours de $\text{pH} = 9$.

Mode opératoire du dosage :

- *on prélève 10,0 mL de la solution d'acide que l'on verse dans un bécher ;*
- *on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine ;*
- *on ajoute progressivement à l'aide d'une burette de la soude de concentration $c_b = 1,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;*
- *la solution vire au fuschia pour 24 mL de soude versée ;*

6.a) Qu'est-ce qu'un indicateur coloré acido-basique ?

6.b) Quelle est la valeur de c_a ?

7. La matière première des engrais potassiques est la sylvinite. Quelle espèce chimique présente dans ce minerai est responsable de l'apport en élément potassium ?

8. Dans un engrais azoté, quel ion permet une fertilisation rapide ?

9. Quel ion apporté dans un engrais azoté est responsable d'une action durable de la part de cet engrais ?

10. Quel engrais azoté permet de combiner les deux propriétés présentées dans les questions précédentes ?

Questionnaire : Synthèse d'un biodiesel

La synthèse du biodiesel fait appel à une réaction de transestérification, réaction entre un ester et un alcool.

1. Expliquer le terme « transestérification ».

2. Ecrivez l'équation de cette réaction (vous utiliserez des formules générales pour l'ester et l'alcool)

3. Sachant que cette réaction est lente et équilibrée, comment peut-on :
 - a) déplacer l'équilibre ?

 - b) accélérer la réaction?

4. Composition de la matière première : l'huile

L'huile végétale est composée principalement de triglycérides (lipides constitués de glycérol et de trois acides gras).

 - a) Donner la formule semi-développée du glycérol :

 - b) Cette molécule possède-t-elle un carbone asymétrique ? (que la réponse soit « oui » ou « non », on la justifiera)

c) Donner la formule générale d'un triglycéride :

On va considérer de façon simplifiée le tout début du mécanisme de la réaction de transestérification : l'attaque du catalyseur sur la fonction ester.

L'ester sera représenté par la formule $RCOOR'$. (R et R' sont des chaînes hydrocarbonées qui ne seront pas développées)

Le catalyseur est l'ion méthanolate CH_3O^- .

d) Ecrire la formule développée de Lewis de l'ester ;

e) Ecrire la formule développée de Lewis du catalyseur

f) Présenter par des flèches (représentant des déplacements de doublets d'électrons) l'attaque du catalyseur sur l'ester

g) Présenter le résultat de cette attaque, l'intermédiaire de réaction.

QUESTIONNAIRE : ANALYSE DE MODES OPERATOIRES EN CHIMIE ORGA (AUTOUR DES TP « DIESTER » ET « ACIDE CITRIQUE »)

Principe des questions : des extraits de modes opératoires sont proposés pour lancer des séries de questions associées à des opérations courantes réalisées au cours de séances de travaux pratiques de chimie.

« ...Les réactifs sont apportés dans un ballon de 250 mL et le mélange obtenu est porté à reflux pendant environ 1 heure... »

1. Citer trois avantages pour un mélange réactionnel d'être chauffé à reflux.

« ... Le milieu réactionnel est une solution aqueuse (environ 60 mL) et contient particulièrement l'acide citrique que l'on cherche à isoler. Cette solution à température ambiante est versée dans une ampoule à décanter. On va la traiter avec trois fractions successives de 20 mL d'un solvant qui possède les propriétés suivantes :

- il est non miscible avec l'eau ;
- il a une densité égale à 1,2 ;
- l'acide citrique est très soluble dans ce solvant .

.../...

...Au cours du procédé, on veillera à bien agiter et dégazer... »

3. Ici, l'ampoule à décanter est utilisée pour réaliser quelle opération ?

4. Pourquoi agite-t-on ?

5. Pourquoi y a-t-il formation de gaz ?

6. Pourquoi dégaze-t-on par le robinet ?

7. Quand peut-on considérer que l'opération envisagée est terminée ?

Faire deux schémas de l'ampoule à décanter contenant les deux liquides avant et après les opérations d'agitation/dégazage/mise au repos. On annotera les schémas de manière à bien mettre en évidence l'efficacité du procédé.

8. Pourquoi procède-t-on en trois étapes identiques, avec chaque fois 20 mL de solvant, et non pas en une seule étape avec directement les 60 mL de solvant ?

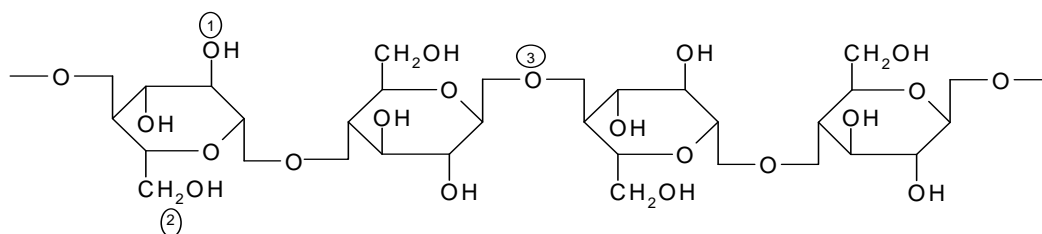
« ... On procède ensuite à une distillation du mélange... »

9. Quelle est la différence entre une hydrodistillation et une distillation fractionnée ?

Questionnaire : biopolymères et bioplastiques

Le Bois

Le bois est constitué approximativement de 42% de cellulose, 38% d'hémicellulose et 20% de lignine. Le schéma suivant représente une partie de la cellulose :



1. Quelle est la différence entre une chaîne d'amidon et une chaîne de cellulose ?
2. Représenter le motif de base constitutif de la cellulose.
3. Comment se nomme-t-il ?
4. Notez par un astérisque (*) les carbones asymétriques présents dans le motif.

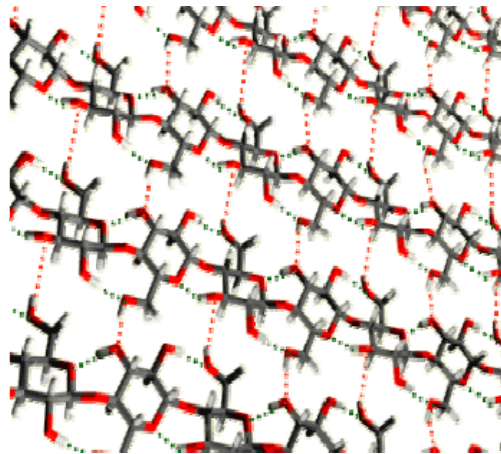
5. Indiquez le nom des fonctions chimiques numérotées sur chaîne de cellulose présentée en introduction page précédente.

1 :

2 :

3 :

Voici la cellulose représentée dans l'espace :



6. Que représentent les pointillés ?

7. Pourquoi parle-t-on de la fibre de cellulose ?

Pour fabriquer du bioéthanol à partir du bois et autre déchets végétaux, on réalise une hydrolyse en présence d'une enzyme

8. Quel est le rôle d'une enzyme ?

9. Comment se nomme l'enzyme qui permet de transformer le polymère cellulose en molécules plus petites.

10. Ces petites molécules sont des oses (appelés aussi hydrates de carbone) . L'une d'entre elle est un pentose. Donner sa formule brute.

Le poly(3-hydroxybutanoate) est une matière plastique d'origine bactérienne. Il est préparé à partir d'un milieu nutritif, formé de déchets végétaux, transformé par des bactéries. Le poly(3-hydroxybutanoate) forme un composé thermoplastique acceptable qui de surcroît est biodégradable. La pureté du polymère obtenu dépend des proportions de glucose et d'acide propanoïque présent dans le milieu nutritif. La principale impureté formée est le remplacement de quelques unités de 3-hydroxybutanoate par des unités de 3-hydroxypentanoate.

1) Représenter une molécule d'acide 3-hydroxybutanoïque.

2) Nommer les fonctions chimiques présentes dans cette molécule ?

3) Représenter le motif du poly(3-hydroxybutanoate).

4) Donner la formule développée du méthanol.

5) Donner la réaction entre l'acide butanoïque et le méthanol.

6) De quel type de réaction s'agit-il ?

7) Comment s'appelle le composé obtenu ?

Polycondensation de monomères naturels

L'acide lactique permet de synthétiser des films plastiques, polymères (poly acide lactique) complètement biodégradables : les PLA. Une simple hydrolyse (action de l'eau) suffit à régénérer le monomère de départ : l'acide lactique.

- 1) Ecrire la formule semi-développée de l'acide lactique, sachant que cette molécule est constituée d'une chaîne de 3 atomes de carbone et possède 2 groupements fonctionnels : une fonction alcool sur le deuxième carbone de la chaîne et une fonction acide carboxylique.

- 2) Représenter la molécule dans l'espace, suivant la perspective de Cram.

3) Préciser la particularité de ce composé. Cette molécule pourra-t-elle présenter un phénomène de stéréoisomérisation ? Si oui, combien de stéréoisomères possibles ? Représentez-les.

4) Une condensation-déshydratation intermoléculaire entre deux molécules d'acide lactique conduit au lactide, molécule précurseur du polymère PLA.

Ecrire l'équation de la réaction chimique la plus probable entre 2 molécules d'acide lactique :

5) Le polymère PLA procède de ce type de réaction. Représenter ce polymère : quel est le motif du polymère obtenu ?

Questionnaire : conférence sur les visites d'usines Bordeaux

Entourer la bonne réponse

Visite de Smurfit (Facture) :

Dans le procédé Kraft :

1. La liqueur blanche contient :

*De la Soude + sulfate de sodium * De la Soude + sulfure de sodium * Du Carbonate de sodium

2. La liqueur noire contient essentiellement :

*La cellulose * La lignine * La pâte à papier

3. La liqueur noire :

*Sert à faire la feuille de papier * Sert de combustible * Est vendue comme sous produit
dans la chaudière à vapeur

En ce qui concerne la machine à papier visitée

4. La feuille finale est constituée

*De deux feuilles collées * D'une seule feuille * De trois feuilles collées

5. La production de la machine :

*40 tonnes/jour * 400 tonnes/jour * 4000 tonnes/jour

6. Le papier produit à l'usine de facture est la matière première

*Des cahiers d'écoliers * Du papier toilette * Du papier de couverture
pour cartons ondulés

Visite de Diester (Bassens)

1. La séparation de la phase diester et de la phase glycéroineuse se fait :

*Par sonde pH-métrique

* Par sonde conductimétrique

* Par sonde
thermométrique

2. La production annuelle de diester est de :

*250 000 tonnes

* 2 500 000 tonnes

* 700 000 tonnes

3. La matière première :

*Huiles vierges

* Huiles raffinées

* Graisses animales

4. Le produit fabriqué est utilisé dans la filière :

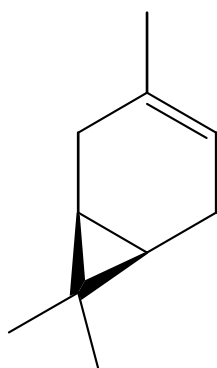
*Super sans plomb

* Diesel

* Essence

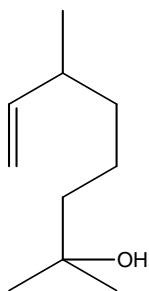
Questionnaire : conférence sur les terpènes (DRT) -Bayonne

1. Différencier les deux procédés de cuisson du bois : le procédé Kraft et le procédé au bisulfite.
2. Quel est le nom du procédé d'exploitation du pin vivant permettant d'en récupérer les résines ?
3. L'essence de papeterie est récupérée puis distillée pour séparer ses constituants les uns des autres. Citer une des espèces les plus volatiles de l'essence.
4. Donner la formule brute de la molécule de carène ci-dessous :

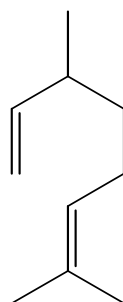


5. Cette molécule possède-t-elle un ou des carbones asymétriques ? Si oui, indiquez-le(s) par une (des) étoile(s).
6. Représenter un autre stéréoisomère du carène.

7. Donner le nom, en nomenclature systématique, du dihydromyrcénol (molécule notée B) :



Le dihydromyrcénol (noté B) peut être obtenu à partir de la molécule A (ci-dessous) :



8. Donner le nom de la molécule A.

9. Y a-t-il différents stéréoisomères Z/E de la molécule A ? (justifier la réponse)

10. En quoi consiste la réaction permettant de passer de A à B ?

11. Cette réaction se réalise-t-elle généralement en milieu acide ou basique ? (on justifiera la réponse en présentant une attaque cohérente de A par H^+ ou bien par HO^-)

12. La molécule B possède-t-elle un ou plusieurs carbones asymétriques ? (si oui, les indiquer)

13. Représenter les formules topologiques des deux stéréoisomères du 3,7-diméthyl-octa-2,6-diène-1-ol (ces deux isomères sont le nérol et le géranol)