

Numéro d'anonymat :

Concours Régional des
Olympiades de la chimie 2005
- *Région Aquitaine Nord-*

Ce sujet comporte quatre parties :

CIMENTS	<i>4 questions</i>
METAUX	<i>28 questions</i>
POLYMERES	<i>25 questions</i>
COLORANTS TEXTILES	<i>19 questions</i>

Première partie : LES CEMENTS

I] Quelles sont les deux matières premières pour fabriquer un ciment ?

II] Après chauffage des matières premières broyées, on obtient le « clinker ». La température doit être de l'ordre de

500°C

1500°C

2500°C

III] On ajoute au ciment du gypse pour réguler sa prise. Quelle est la formule du gypse ?

IV] Quels sont les trois principaux éléments chimiques qui constituent un ciment ?

Deuxième partie : METAUX

I] Comment se nomme le minerai dont on tire l'alumine, oxyde d'aluminium Al_2O_3 ?

II] Comment obtient-on industriellement l'aluminium à partir de l'alumine ?

III] **EXERCICE** : AFFINAGE INDUSTRIEL DU CUIVRE

Afin d'obtenir du cuivre pur, on réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec deux électrodes en cuivre.

L'anode est une plaque de cuivre impur de masse $m = 300$ kg et de $1,50$ m² de surface totale ; Les impuretés sont essentiellement constituées des métaux fer, cobalt et nickel.

Le bain d'électrolyse est une solution à 100 g.L⁻¹ de sulfate de cuivre, acidifiée par de l'acide sulfurique. Le courant d'électrolyse est de $15,0$ kA ; la tension aux bornes de l'électrolyseur est de $0,6$ V ; la durée de l'électrolyse est de 12 heures.

La solution en fin d'électrolyse contient les cations H_3O^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} .

DONNEES ; masses molaires en g.mol⁻¹ : $M(Cu) = 63,5$ $M(CuSO_4) = 159,6$

1 Faraday = $96\ 500$ C

- 1) écrire les équations des réactions relatives à l'élément cuivre et qui se produisent à l'anode et à la cathode

ANODE :

CATHODE :

- 2) calculer la concentration molaire en ions Cu^{2+} dans l'électrolyte.
- 3) En tenant compte de la composition du bain en fin d'électrolyse, écrire les équations des autres réactions se produisant à l'anode.
- 4) La concentration en ions Cu^{2+} du bain varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier la réponse.
- 5) Déterminer la masse de cuivre pur obtenue à la cathode.
- 6) calculer l'énergie consommée pour obtenir cette masse de cuivre pur.

IV] Comment se nomme le four où l'on réalise la réduction du minerai de fer pour obtenir de la fonte ?

V] Comment nomme-t-on le liquide qui surnage au-dessus de la fonte au bas du four ? En citer une application industrielle.

VI] Quelle différence dans leur composition y a-t-il entre une fonte et un acier ?

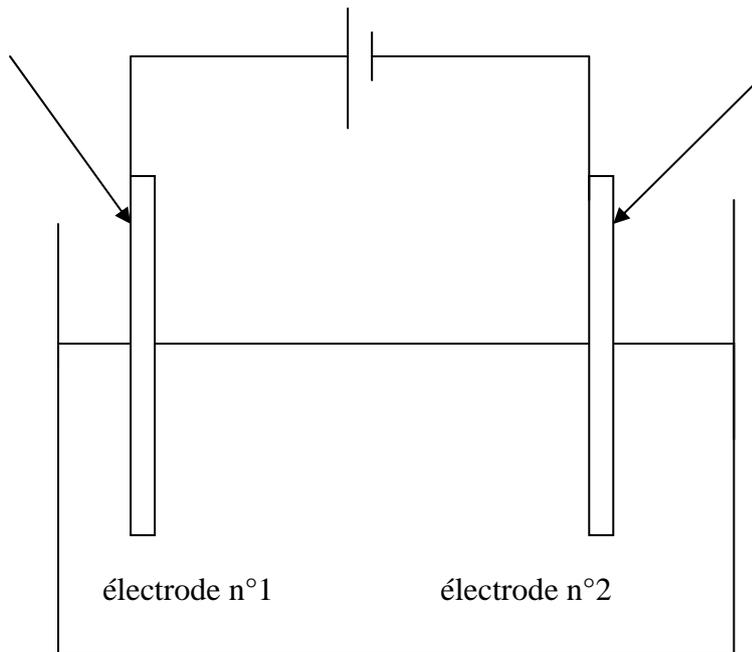
VII] *EXERCICE* : NICKELAGE

⇒ pour nickeler une pièce métallique M, on réalise une électrolyse : la pièce est plongée dans un bain contenant des ions Ni^{2+} , elle est connectée à un des pôles d'un générateur, l'autre pôle étant connecté à une pièce en nickel.

- 1) Compléter le schéma ci-dessous en précisant la nature des électrodes (M ou Ni), les demi-équations correspondant aux transformations électrochimiques aux électrodes, on précisera s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

électrode n° 1 :

électrode n°2 :



2) On réalise l'électrolyse pendant $t = 5$ h sous un courant d'intensité $I = 500$ mA. Calculer la masse de nickel déposé sur M au bout des cinq heures.

Données :

charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

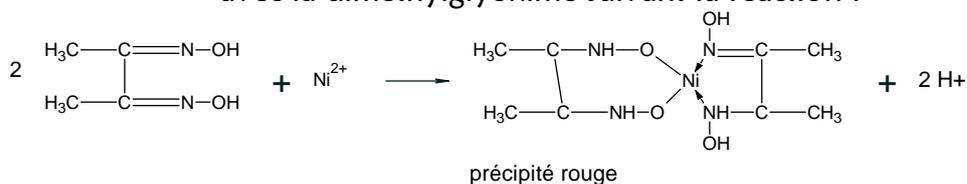
masse atomique molaire du nickel : $M = 58,7$ g.mol⁻¹

nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

VIII] EXERCICE : COMPOSITION MASSIQUE D'UN ALLIAGE

⇒ On souhaite déterminer la composition massique d'un alliage nickel-zinc. Pour cela on attaque à l'acide sulfurique $m = 2,5245$ g d'alliage. Les métaux passent en solution sous forme ionique Ni^{2+} et Zn^{2+} . On transvase la solution obtenue dans une fiole jaugée de $V_f = 1$ L et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S cette solution.

1) On dose dans un premier tant les ions Ni^{2+} seuls par précipitation avec la diméthylglyoxime suivant la réaction :



Dans un bécher on verse $V_s = 10$ mL de la solution à doser, de l'eau et on chauffe. On ajoute ensuite 20 mL de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 10 g.L^{-1} . On laisse le précipité se former et le milieu refroidir puis on lave le précipité sur un filtre en verre fritté préalablement taré de masse $m_1 = 33,8254 \text{ g}$. On place ensuite le filtre avec le précipité à l'étuve et on pèse le filtre refroidi, sa masse est alors $m_2 = 33,8746 \text{ g}$.

Données :

Masse molaire atomique du nickel : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de la diméthylglyoxime = $M_d = 116,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du précipité : $M = 288,91 \text{ g.mol}^{-1}$

1a) Avec quoi prélève-t-on les 10 mL de solution S ? Justifier.

1b) Avec quoi prélève-t-on les 20 mL de solution de diméthylglyoxime ? Justifier.

1c) Quelle est la masse de précipité obtenue ?

1d) Quelle quantité de matière de nickel contient-il ?

1e) Calculer la concentration molaire de S en nickel C_{Ni} .

1f) Montrer que le nickel était bien le réactif en défaut pour cette réaction de précipitation.

1g) Quelle masse de nickel était contenue dans l'échantillon d'alliage attaqué ?

1h) Quel est le pourcentage en masse de nickel dans l'alliage ?

- 2) On dose ensuite les ions Ni^{2+} et les ions Zn^{2+} par complexométrie en utilisant comme solution titrante l'EDTA qu'on notera H_2Y^{2-} de concentration $C_e = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$.
On dose $V_{s'} = 20 \text{ mL}$ de solution S et on obtient un volume équivalent $V_e = 14,75 \text{ mL}$.

Données : Masse molaire atomique du zinc = $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

2a) Ecrire l'équation de réaction de dosage des ions Zn^{2+} par H_2Y^{2-} .

2b) Ecrire l'équation de réaction de dosage des ions Ni^{2+} par H_2Y^{2-} .

2c) Ecrire la relation entre les quantité de matière $n(\text{Ni})$, $n(\text{Zn})$ et $n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ à l'équivalence.

2d) Ecrire la relation entre la concentration C_{Zn} dans S , C_{Ni} dans S , C_e , $V_{s'}$ et V_e .

2e) Application numérique : déterminer la concentration en zinc dans S

2f) En déduire le pourcentage massique de Zn dans l'alliage.

Troisième partie : POLYMERES

I] TP Phénol- Formol

1) Avec quels réactifs fabrique-t-on la bakélite ? Citer une utilisation de cette résine.

2) Qu'est-ce qu'une dismutation en oxydoréduction? Donner un exemple.

3) Qu'appelle-t-on un dosage en retour ? Quel est le rôle du thiosulfate de potassium dans le dosage du formol ?

4) Quel est le rôle de l'empois d'amidon dans le dosage du diode ? Quelle couleur observe-t-on ?

5) Quelle est la signification de ce pictogramme ?
Quelles précautions doit-on prendre ?



6) Quel élément de verrerie doit-on utiliser pour prélever avec précision 20 mL de solution ?

7) Quelle est la formule chimique du formol ? Identifier sa fonction et donner son nom systématique.

8) A partir des couples redox suivants $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ et $\text{Br}_2 / \text{BrO}_3^-$, retrouver l'équation de la réaction du bromure de potassium sur le bromate

III] EXERCICE : Polymère obtenu par polyaddition

La composition centésimale massique d'un polymère obtenu par polyaddition est :
 $a = 73,2\%$ de chlore, $b = 24,8\%$ de carbone et $c = 2\%$ d'hydrogène.

La masse molaire moyenne du polymère est $M = 121103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un degré de polymérisation moyen $n = 1250$.

On donne les masses atomiques suivante :

$\text{H} : 1 ; \text{C} : 12 ; \text{Cl} : 35,5$

1) Déterminer la formule brute du monomère .

2) Représenter les formules développées de tous les isomères possibles du monomère et préciser leur nom en nomenclature systématique.

3) La polyaddition est radicalaire.
Rappeler les trois étapes d'une telle polymérisation et les expliciter pour ce polymère (on choisira un des monomères)

III] Réticulation

1) Les résines urée-formol sont des polymères réticulés utilisées dans les matériaux en bois agglomérés.

1a) Expliquer le terme « réticulé »

1b) Donner les formules développées des deux monomères utilisés.

1c) Les résines urée-formol sont entre autres responsables de la présence dans l'air des habitations de COV en petites quantités. L'OMS recommande les teneurs en ces polluants à ne pas dépasser par unité de volume d'air.

Expliciter les sigles :

COV :

OMS :

2) Dans les conditions ambiantes, les corps ci-dessous sont à l'état liquide dans les conditions ambiantes. Entourer ceux qui présentent une association intermoléculaire par liaison hydrogène :

- Cyclohexane
- Acide fluorhydrique
- Diéthyléther ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- Méthanol

3) Un polymère réticulé est déformable lorsqu'il est lentement étiré. L'échantillon se casse en deux lorsqu'on le sollicite brusquement. Les deux morceaux obtenus se recollent facilement.

Quel type de liaisons l'agent réticulant crée-t-il entre les chaînes de polymère ?

4) Quel est le nombre minimal de groupes fonctionnels dans l'unité monomère permettant de donner naissance à un réseau réticulé en trois dimensions ?

5) Expliquer pourquoi un polymère thermodurcissable ne peut pas être recyclé facilement.

IV] Culture générale

1) Associer à chaque personnage le domaine qui le concerne.

- | | |
|--------------|------------------------|
| 1. Berthelot | a) électrolyses |
| 2. Goodyear | b) ciments |
| 3. Perkin | c) piles |
| 4. Faraday | d) synthèse des esters |
| 5. Vicat | e) colorants |
| 6. Volta | f) caoutchouc |

2) Citer trois types d'adjuvants souvent utilisé pour modifier les propriété d'un polymère.

3) Représenter le styrène et le polystyrène.

4) Donner le nom d'un polymère transparent utilisable pour fabriquer des vitres incassables.

5) En quelle année fut mise au point la synthèse du nylon 6,6 ?

1882

1919

1939

1972

6) Donner un exemple de matériau alliant matière plastique et matériau traditionnel.

Quatrième partie : COLORANTS TEXTILES

I] Préparation du sel de diazonium

1) Donner la formule de la paranitroaniline

2) Quelle condition doit-on respecter lors de la préparation du sel de diazonium ?

3) Entourer la formule correcte du nitrite de sodium :



II] Préparation de la solution basique de β -naphtol.

1) A quelle famille de composés organiques appartient le β -naphtol ?

2) Pourquoi ne place-t-on pas un réfrigérant au dessus du bicol ?

III] Préparation du rouge para

1. Quels sont les réactifs qui permettent d'obtenir le rouge para ?

\Rightarrow sel de diazonium et paranitroaniline

\Rightarrow paranitroaniline et β -naphtol

\Rightarrow sel de diazonium et β -naphtol

\Rightarrow nitrite de sodium et β -naphtol

2) Pourquoi le rouge para est une substance colorée ?

3) Quelle technique pourrait-on utiliser pour purifier le produit obtenu ?

IV] Point de fusion du rouge para.

- 1) Avec quel appareil peut-on obtenir le point de fusion du rouge para ?

- 2) Décrire le fonctionnement de cet appareil.

V] Spectre d'absorption

- 1) Quelle est la radiation absorbée par le rouge para ?
 - ⇒ 580 nm
 - ⇒ 480 nm
 - ⇒ 380 nm
 - ⇒ 680 nm

- 2) Le E131 est un colorant utilisé dans les boissons. Il absorbe dans l'orangé. Quelle est la couleur de ce colorant ?
 - ⇒ vert
 - ⇒ bleu
 - ⇒ violet

- 3) Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon lc$
 - 3a) Quelle est l'unité de ϵ ?

 - 3b) Que représente A ?

 - 3c) De quelle(s) grandeur(s) dépend ϵ ?

- 4) Pourquoi faut-il faire un spectre sans échantillon (autozéro) avant de faire celui de l'échantillon étudié ?

VI] Les colorants textiles

- 1) Quel est l'effet d'un chromophore dans une molécule colorée ?

- 2) Quel est le tissu qui a le plus d'affinité avec le rouge-para ?

- 3) Quelle est la différence entre un colorant dispersé et un colorant développé ?

- FIN -