

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE 35^{ème} EDITION

Thème : « La chimie dans la ville »

ÉPREUVE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 23 Janvier 2019

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 13 pages. Indiquer son nom sur cette page et ne pas dégrafer le document
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes.
- Les différentes parties peuvent faire l'objet d'un traitement indépendant.
- La calculatrice est autorisée.

NOM :

Prénom :

Lycée :

A propos de l'élément carbone.

PARTIE A : Autour du monoxyde de carbone.

Invisible, inodore et indolore, le monoxyde de carbone intoxique chaque hiver 5 000 personnes, dont une centaine mortellement. D'autres victimes d'intoxication grave souffrent parfois de séquelles à vie, comme des migraines chroniques et des maladies neurologiques (trouble de la motricité, paralysie...). Or, près de 9 intoxications au monoxyde sur 10 surviennent dans l'habitat, avec pour premier coupable la chaudière (42% des cas).

D'après site : attitude-prevention.fr

Un globule rouge est une cellule discoïde biconcave dépourvue de noyau, de mitochondries et de ribosomes, et contenant une grande quantité d'hémoglobine lui donnant sa coloration. Les molécules de dioxygène se fixent à un ion fer III contenu dans l'hémoglobine.

D'après site : futura-sciences.com

Généralités :

C'est la combustion incomplète du gaz de ville (méthane) qui produit le monoxyde de carbone. On considérera que lors de la combustion incomplète le seul produit carboné est le monoxyde de carbone.

1. Ecrire l'équation de combustion complète du gaz de ville dans le dioxygène.

2. Ecrire l'équation de combustion incomplète du gaz de ville dans le dioxygène.

3. Proposer, à partir des équations précédentes, une explication au fait que dans une pièce insuffisamment aérée la combustion produit du monoxyde de carbone.

4. Le carbone est le premier élément de la famille des carbonides, dont la particularité est de pouvoir partager 4 électrons dans un édifice chimique (tout comme l'atome de silicium). Placer l'atome de carbone dans le tableau et indiquer son numéro atomique.

1 H HYDROGÈNE							2 He HÉLIUM
				8 O OXYGÈNE			10 Ne NÉON
11 Na SODIUM	12 Mg MAGNÉSIUM	13 Al ALUMINIUM	14 Si SILICIUM	15 P PHOSPHORE	16 S SOUFRE	17 Cl CHLORE	18 Ar ARGON

5. Donner la structure électronique des atomes d'oxygène et de carbone dans leur état fondamental.

6. Rappeler les règles du duet et de l'octet.

7. Représenter la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone.

8. Expliquer pourquoi cette molécule est apolaire.

9. Représenter la formule de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone.

10. Expliquer pourquoi cette molécule est polaire.

11. L'affinité du monoxyde de carbone pour l'hémoglobine est plus de 200 fois plus forte que celle du dioxyde de carbone. Qu'est-ce qui peut expliquer cela ?

PARTIE B : Autour du méthanol.

Le méthanol CH₃-OH est un liquide incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénération, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau, alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde le méthanal, puis à l'acide méthanoïque.

12. Représenter la formule développée du méthanol et en déduire la géométrie de cette molécule.

13. Ecrire la formule semi-développée du méthanal. Entourer et nommer le(s) groupe(s) fonctionnel(s).

14. Ecrire la formule topologique du méthanal.

15. Ecrire la formule semi-développée de l'acide méthanoïque. Entourer et nommer le(s) groupe(s) fonctionnel(s).

16. Ecrire la formule topologique de l'acide méthanoïque.

17. Préciser le nom des fonctions chimiques du méthanal et de l'acide méthanoïque.

18. Définir une réduction.

19. Définir une oxydation.

20. Définir une oxydation ménagée.

21. Ecrire la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ en milieu acide.

22. Ecrire la demi-équation électronique du couple carboné concerné par l'oxydation ménagée.

23. En déduire l'équation de l'oxydation du ménagée du méthanol par les ions permanganate.

Une pile à combustible a besoin d'un apport constant en carburant pour fonctionner.

Divers combustibles peuvent être utilisés : hydrogène, méthanol et éthanol, par exemple. L'hydrogène est le carburant qui fournit le plus d'énergie au kilogramme, mais il vient avec un cortège de problèmes : il est cher à produire, difficile à stocker, en plus d'être très inflammable. Le méthanol est un carburant qui n'arrive pas loin derrière l'hydrogène en termes de ratio énergie stockée/volume élevé.

Une pile au méthanol pourrait fournir, au besoin, une plus grande autonomie que les piles actuelles grâce à sa capacité de recharge instantanée. Autre avantage : le méthanol est un liquide qui se transporte aisément (la plupart des métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium), sans trop de risque d'explosion. Finalement, « on peut le produire facilement à partir de gaz naturel ou de plantes ».

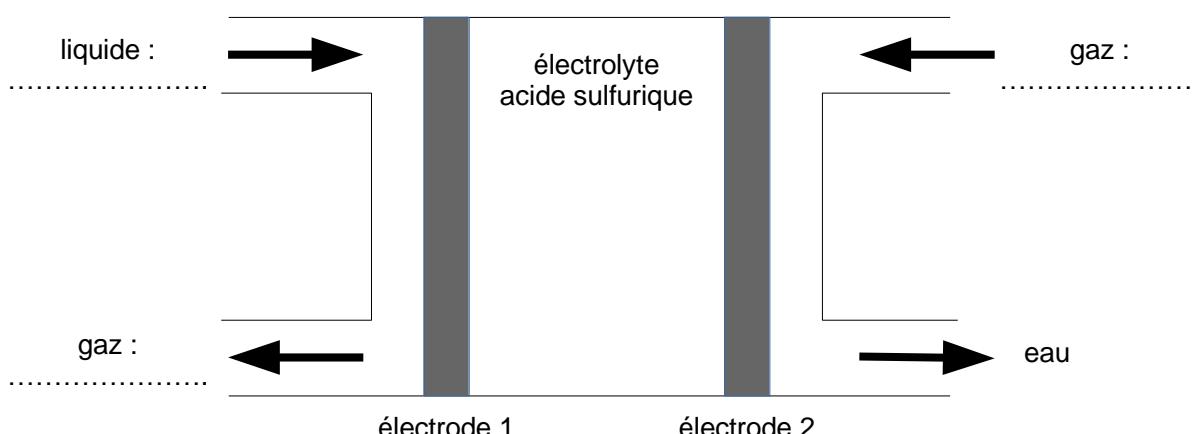
D'après www.enerzine.com/les-piles-au-methanol-peuvent-rivaliser-avec-les-piles-classiques/12070-2012-05

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre.

L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les deux électrodes sont séparées par une membrane poreuse, que l'on supposera imperméable au méthanol mais perméable à l'acide sulfurique.

24. Proposer un matériau pour les électrodes. Justifier.

25. Compléter le schéma suivant



26. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

27. Justifier, grâce aux données, la polarité des électrodes.

28. Lorsque la pile débite, écrire les demi équations bilans des réactions se produisant à chaque électrode.

Electrode 1 :

Electrode 2 :

29. Déterminer l'équation globale de fonctionnement de la pile

30. La pile débite un courant de 50 mA pendant 2 heures. Calculer la quantité d'électrons ayant circulé pendant ces deux heures.

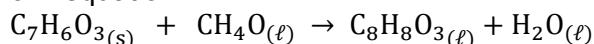
Données : Masses molaires en g.mol⁻¹ H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0
Constante de Faraday : F = 9,65.10⁴ C.mol⁻¹

31. Montrer que la masse de méthanol qui a été consommée est de 20 mg.

32. Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?

33. Un second problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?

Le méthanol est aussi utilisé pour synthétiser le salicylate de méthyle, utilisé en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation, selon l'équation :

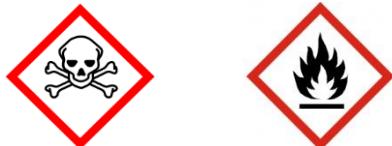


Données :

Nom	Formule	Masse molaire en g.mol ⁻¹	Masse volumique en g.mL ⁻¹	Température d'ébullition en °C (pression 1 bar)
Acide salicylique	$C_7H_6O_3$	$M_1 = 138$		$\theta_1 = 211$
Méthanol	CH_4O	$M_2 = 32$	$\rho_2 = 0,8$	$\theta_2 = 65$
Salicylate de méthyle	$C_8H_8O_3$	$M_3 = 152$	$\rho_3 = 1,17$	$\theta_3 = 223$
Cyclohexane	C_6H_{12}	$M_4 = 84$	$\rho_4 = 0,78$	$\theta_4 = 81$

Masse volumique de l'eau : 1,0 g.mL⁻¹.

Pictogrammes inscrits sur le flacon du méthanol.



R : 11 - Facilement inflammable.

R : 23/25 - Toxique par inhalation et par ingestion.

Protocole : Dans un ballon, on introduit une masse $m_1 = 27,6$ g d'acide salicylique, un volume V_2 d'environ 20 mL de méthanol et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Puis on chauffe à reflux.

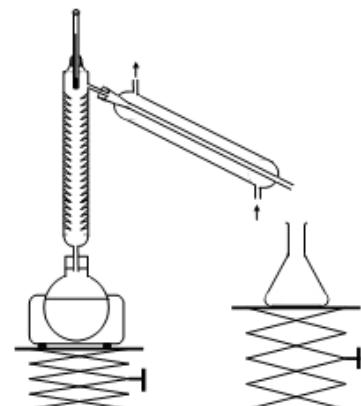
À chaque affirmation proposée, répondre par VRAI ou FAUX (barrer la mention inutile), en justifiant le choix à l'aide de définitions, de schémas, de calculs, d'équations de réactions...

34. On doit manipuler le méthanol sous la hotte.

Vrai / Faux

35. Le schéma d'un chauffage à reflux est le suivant :

Vrai / Faux



36. Pour prélever le méthanol, il faut absolument utiliser une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter (ou propipette).

Vrai / Faux

37. La quantité n_1 d'acide salicylique introduit vaut $n_1 = 2,00 \times 10^{-1}$ mol.

Vrai / Faux

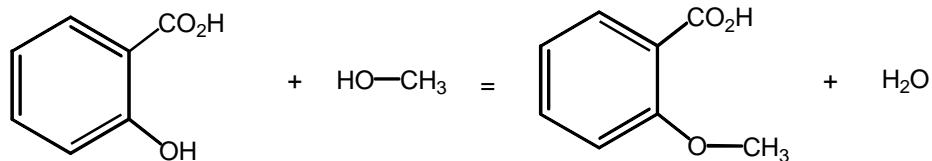
38. La quantité n_2 de méthanol introduit vaut environ $n_2 = 5,0$ mol.

Vrai / Faux

39. Le réactif introduit en excès est le méthanol.

Vrai / Faux

40. L'équation associée à la réaction de synthèse du salicylate de méthyle s'écrit :



Acide salicylique

Vrai / Faux

Après purification, on récupère une masse $m_3 = 21$ g de salicylate de méthyle.

41. Le rendement de cette synthèse est de 50 %.

Vrai / Faux

42. L'ajout d'acide sulfurique a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.

Vrai / Faux

43. L'excès d'un des réactifs a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.

Vrai / Faux

PARTIE C : Le cycle du carbone

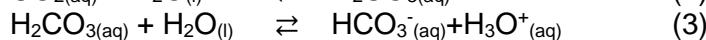
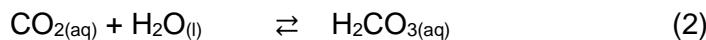
D'après chimie 3, introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique. Ed. de boeck

L'eau pure n'est ni acide ni basique, elle est neutre et possède un pH = 7. Toutefois, si vous prenez un verre d'eau pure et le laissez à l'air, le pH de l'eau qu'il contient va diminuer jusqu'à environ 5,7, puis demeurera stable à cette valeur. Cette variation de pH est principalement due à l'absorption du dioxyde de carbone de l'atmosphère.

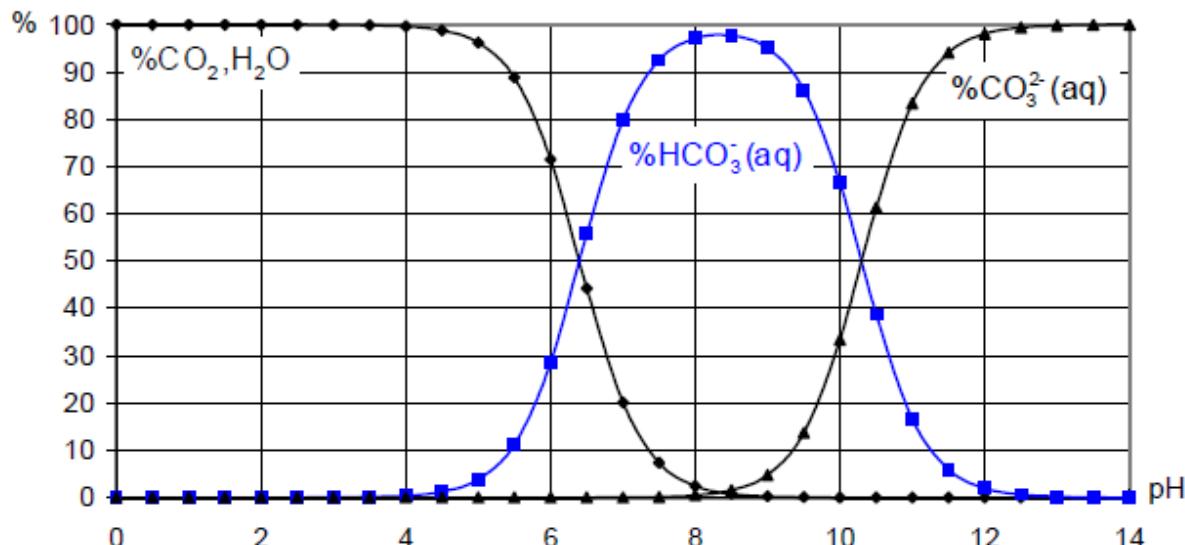
Dès lors que le système arrive à l'équilibre, on ne constate plus d'évolution du pH.



Le CO₂ est un acide faible et réagit avec l'eau pour donner de l'acide carbonique (H₂CO_{3(aq)}), qui réagit à son tour avec l'eau pour donner des anions hydrogénocarbonate (HCO_{3-(aq)}) et carbonate (CO_{3(2-aq)}).



On observe le diagramme de distribution, en fonction du pH, des différentes espèces chimiques des 2 couples acide/base CO₂, H₂O/HCO_{3-(aq)} HCO_{3-(aq)}/CO_{3(2-aq)}



44. Expliquer ce qu'est un équilibre chimique

45. Définir un acide au sens de Bronsted.

46. Que signifie l'expression acide faible ?

47. Quel nom porte l'ion HCO_3^- du fait de son caractère acide et basique ?

48. A partir du diagramme de distribution déterminer les pK_A des deux couples acide/base

49. Etablir un diagramme de prédominance des espèces chimiques.

Le facteur clé de la régulation du CO_2 atmosphérique est la quantité de CO_2 qui se dissout dans les océans.

La quantité de CO_2 absorbée a provoqué une diminution du pH de l'eau de mer actuelle d'environ 0,1 par rapport à l'ère préindustrielle ; celui-ci valait alors 8,2. Ceci peut être considéré comme une faible variation, mais le pH est mesuré sur une échelle logarithmique et une diminution de 0,1 signifie une augmentation de près de 30 % de la concentration en H_3O^+ .

50. Calculer le pH moyen actuel de l'eau de mer aujourd'hui.

51. En déduire la concentration molaire en ion oxonium.

52. Montrer, comme indiqué dans le texte, qu'une "variation de 0,1 unité de pH signifie une augmentation de près de 30 % de la concentration en H_3O^+ ".

53. Quelle substance du cycle du carbone prédomine dans l'eau de mer ? Justifier.

On souhaite déterminer par titrage acido-basique, en utilisant un indicateur coloré approprié, la quantité d'ions hydrogénocarbonate contenues dans un échantillon d'eau de mer. Ceux-ci peuvent être titrer par un acide fort ou une base forte.

On considère le document ci-dessous.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3.1 - 4.4	Jaune
BBT	Jaune	6.0-7.6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.2-9.9	Violet
Vert Bromocrésol	Jaune	3.8-5.4	Bleu

54. Si on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine dans une solution où les ions carbonate sont prédominants , quelle est la couleur prise par la solution ? Justifier

55. La phénolphtaléine permet-elle de savoir si les ions hydrogénocarbonate sont prédominants ?

56. Quel indicateur coloré est le plus adapté pour savoir si le dioxyde de carbone prédomine ?

Une solution d'ions hydrogénocarbonate est titrée par une solution de soude.

57. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions hydroxyde apportés par la solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$).

58. Quelles doivent être les particularités d'une réaction de dosage ?

59. Quel est l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence du titrage ? Justifier la réponse.

60. Une solution d'ions hydrogénocarbonate est titrée par de l'acide chlorhydrique, écrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions oxonium apportés par l'acide.

61. Quel est l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence de ce titrage ? Justifier la réponse.

On dose les ions hydrogénocarbonate présents dans 50,0 mL d'eau de mer, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,020 \pm 0,001$ mol/L.

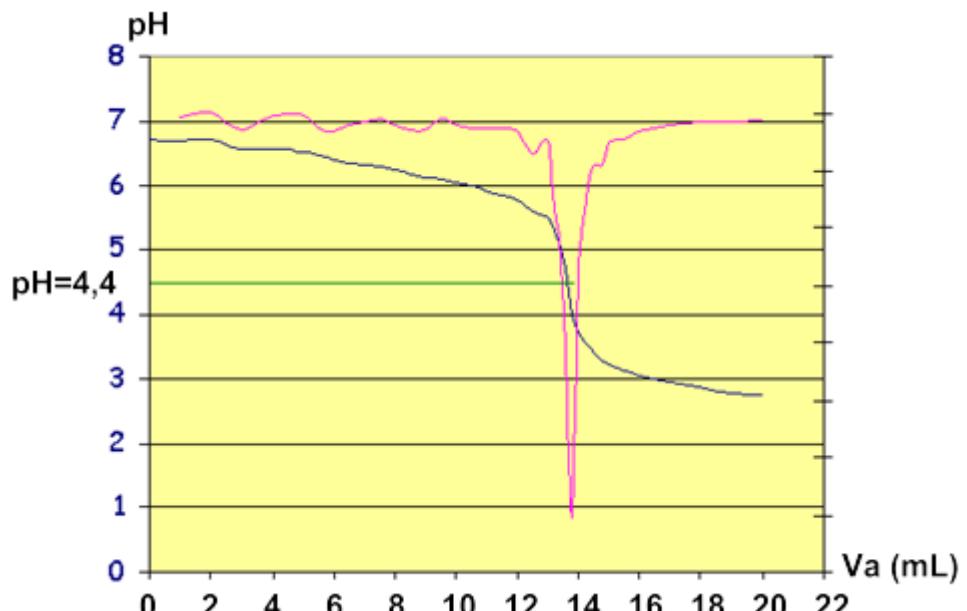
On dispose de la verrerie suivante :

Pipette jaugée		Fiole jaugée		Burette graduée		Eprouvette	
V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)
10	0,03	50	0,06	25	0,05	100	2
20	0,04	100	0,10	50	0,1		
25	0,05	200	0,15				
50	0,07						

62. Quelle verrerie doit-on utiliser pour mesurer les 50,0 mL de solution d'eau de mer à doser ?

63. Quelle verrerie est utilisée pour l'acide ?

La courbe obtenue lors du dosage est donnée ci-contre :



64. Quelle est la valeur du volume VaE d'acide versé à l'équivalence ?

Lorsqu'on détermine graphiquement une grandeur A en utilisant une échelle, on est amené à réaliser une mesure de longueur D sur le graphique. Dans ce cas on peut calculer l'erreur relative commise sur la détermination de A en utilisant l'expression : $\frac{U(A)}{A} = \frac{U(D)}{D}$.

65. Déterminer l'incertitude sur la détermination de VaE à la question précédente en supposant que U(D)=1mm.

66. D'après la verrerie utilisée lors du dosage, quelle est l'incertitude sur la détermination de VaE si on effectue le dosage par colorimétrie en supposant que le changement de couleur se fait "à la goutte" ?

67. D'après les questions précédentes en déduire la méthode la plus précise pour déterminer VaE.

68. Calculer la concentration molaire des ions hydrogénocarbonate dans l'eau étudiée.

Lors d'un dosage on peut déterminer l'incertitude relative à la détermination de la concentration recherchée. Pour cela on utilise l'expression suivante.

C_1 : concentration molaire de la solution titrante

$V_{éq}$: volume versé à l'équivalence

C_2 : concentration molaire de la solution titrée

V_2 : volume de solution titrée

$$\left(\frac{U(C_2)}{C_2} \right)^2 = \left(\frac{U(C_1)}{C_1} \right)^2 + \left(\frac{U(V_2)}{V_2} \right)^2 + \left(\frac{U(V_{éq})}{V_{éq}} \right)^2$$

69. Calculer l'erreur relative commise sur la détermination de la concentration des ions hydrogénocarbonates présents dans l'échantillon d'eau de mer.

70. Exprimer la concentration obtenue sous la forme $C \pm U(C)$.