

SESSION DE 1999**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques**

option : physique

composition de chimie

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris programmable et alphanumérique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'EAU

L'eau est nécessaire à toute vie, le corps humain en contient 58 à 66% et les besoins humains s'élèvent à 35 g par kilogramme et par jour. Il est donc fondamental pour l'avenir de l'humanité de connaître les ressources en eau, d'en maîtriser l'analyse afin de prévenir d'éventuelles pollutions et de mettre en œuvre les traitements appropriés pour la rendre consommable.

Le sujet est composé de trois parties indépendantes : la première aborde les propriétés physiques et chimiques de l'eau, la seconde analyse quelques types de pollutions et leurs traitements respectifs et la troisième traite d'aspects pluridisciplinaires et culturels sur ce thème.

Toutes les données nécessaires sont regroupées ci-après. Une annexe comprenant des graphes et des tableaux à compléter est à rendre impérativement avec la copie.

DONNEES

Constantes physiques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge de l'électron : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Unités :

Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Atmosphère : $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Données sur l'eau :

Données physiques :

Angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 105^\circ$

Longueur de la liaison O-H = 96 pm

Données thermodynamiques :

Energies de liaison en kJ.mol^{-1} : $D(\text{O-H}) = 462$, $D(\text{H-H}) = 436$, $D(\text{O=O}) = 498$.

Chaleur massique : $c_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}} = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de l'eau à 298 K : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 44,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Entropie molaire standard à 298 K : $S^\circ(\text{H}_{2\text{g}}) = 130,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

$S^\circ(\text{O}_{2\text{g}}) = 205 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = 69,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Masses molaires :

| entités | H | O | N | Cl | air |
|--------------------------|---|----|----|------|-----|
| M en g.mol^{-1} | 1 | 16 | 14 | 35.5 | 29 |

Données supposées

| | |
|-----------------|------------------------|
| ions | H_3O^+ |
| λ° | 34 |

Données

| |
|-----------|
| Solvant |
| acétone |
| acide éth |
| cyclohex |
| eau |

Couples

| |
|---------|
| couples |
| pKa |

Couples

| |
|----------------|
| couple |
| E° en V |

Solubili

solubilité
en g pou

| |
|-----------------|
| T(°C) |
| O ₂ |
| Cl ₂ |
| NH ₃ |
| HCl |

| |
|--------|
| T(°C) |
| s(g/L) |

| |
|--------|
| T(°C) |
| s(g/L) |

Données conductimétriques : Conductivité ionique molaire λ° en $S.cm^2.mol^{-1}$ à 298 K, supposées indépendantes de la température.

| ions | H_3O^+ | OH^- | Pb^{2+} | I^- |
|-----------------|----------|--------|-----------|-------|
| λ° | 349,8 | 198,6 | 139 | 76,8 |

Données électriques :

| Solvant | Moment dipolaire en D | Permittivité relative ϵ_r |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|
| acétone | 2,7 | 20,7 |
| acide éthanoïque | 1,5 | 6,2 |
| cyclohexane | 0 | 2,2 |
| eau | 1,85 | 78,5 |

Couples acido-basiques : pKa à 298 K

| couples | OH^-/O^{2-} | HCl/Cl^- | $HClO/ClO^-$ | NH_3/NH_2^- | HNO_3/NO_3^- | NH_4^+/NH_3 |
|---------|---------------|------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| pKa | 29 | -7 | 7,5 | 35 | -1,8 | 9,2 |

| H_2SO_4/HSO_4^- | HSO_4^-/SO_4^{2-} | $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ | $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ | HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} |
|-------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| -10,9 | 1,9 | 2,1 | 7,2 | 12,3 |

Couples rédox : Potentiels standard à 298 K

| couple | NO_3^-/NO_2^- | Zn^{2+}/Zn | MnO_4^-/Mn^{2+} | Fe^{3+}/Fe^{2+} | I_2/I^- | IO_3^-/I_2 |
|----------------|-----------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------|--------------|
| E° en V | 0,01 | -0,76 | 1,51 | 0,77 | 0,62 | 1,19 |

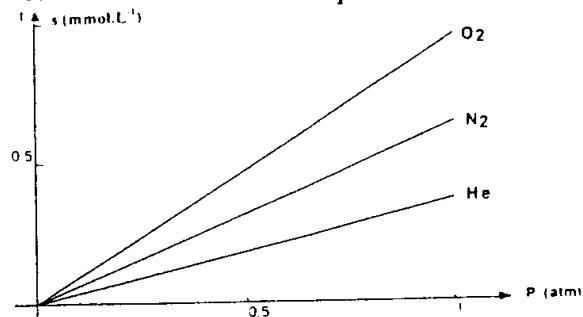
Solubilité dans l'eau :

Composés gazeux :

solubilité en fonction de la température:
en g pour 100g d'eau :

| T(°C) | 0 | 25 | 60 | 100 |
|--------|------|-------|------|-----|
| O_2 | | 0,004 | | |
| Cl_2 | | 0,63 | | |
| NH_3 | 89,5 | | | 7,4 |
| HCl | 82,9 | | 56,1 | |

solubilité en fonction de la pression



Composés solides ioniques :

Iodure de potassium : $M = 166 g.mol^{-1}$

| T(°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 90 | 100 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| s(g/L) | 128 | 136 | 144 | 152 | 160 | 168 | 176 | 192 | 200 | 208 |

Nitrate de plomb : $M = 331,21 g.mol^{-1}$

| T(°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| s(g/L) | 27,3 | 31,6 | 35,2 | 38,8 | 41,9 | 47,8 | 52,7 | 57,2 |

A. L'eau : constituant physico-chimique

1. La molécule d'eau

- 1.1. Donner la configuration électronique des atomes composant la molécule d'eau.
- 1.2. Représenter son schéma de Lewis et prévoir sa géométrie d'après la théorie V.S.E.P.R. Justifier la valeur expérimentale de l'angle des liaisons HÔH.
- 1.3. Le moment dipolaire de la molécule d'eau vaut 1,85 D. Décrire une expérience simple permettant de mettre en évidence l'existence de ce moment. En supposant qu'il ne résulte que de la polarisation des liaisons O-H, déterminer le moment dipolaire de ces liaisons (sens, norme) et calculer leur pourcentage de caractère ionique.

2. Propriétés physiques

2.1. Changements d'état

Les figures 1 à 4 sont relatives à la partie 2.1.

- a) Compléter le diagramme d'état de l'eau P(T) reproduit en annexe. Préciser les phases en présence, nommer les différentes courbes et placer les points T(0,01°C ; 0,006 atm), C(374°C ; 218 atm), F et E correspondant respectivement aux points triple, critique, de fusion sous 1 atm et d'ébullition sous 1 atm.
- b) Calculer la variance dans les différents domaines, sur les courbes de changement d'état et au point triple. Dans chaque cas, interpréter sa valeur.
- c) Quelle particularité présente la courbe de fusion ? Comment l'explique-t-on ?
- d) Qu'appelle-t-on pression de vapeur saturante ? Quelle est la courbe sur le diagramme qui donne son évolution en fonction de la température ?
- e) En utilisant la formule de Clapeyron, évaluer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau sous 1 atmosphère (on assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait).
- f) Quelle est la température d'ébullition de l'eau en haut du Mont-Blanc (4807 m) ?
- g) Sur le schéma, reproduit en annexe, sont représentées les évolutions des températures d'ébullition des hydrures de la famille du carbone et de l'azote en fonction de la période. Compléter ce schéma ainsi que le tableau pour la famille de l'oxygène et commenter son allure.
- h) A quel phénomène correspondent les opérations de lyophilisation ou cryodessiccation mises en œuvre pour obtenir des aliments ou des médicaments lyophilisés ?

P(mbar)

14

12

10

8

6

40

20

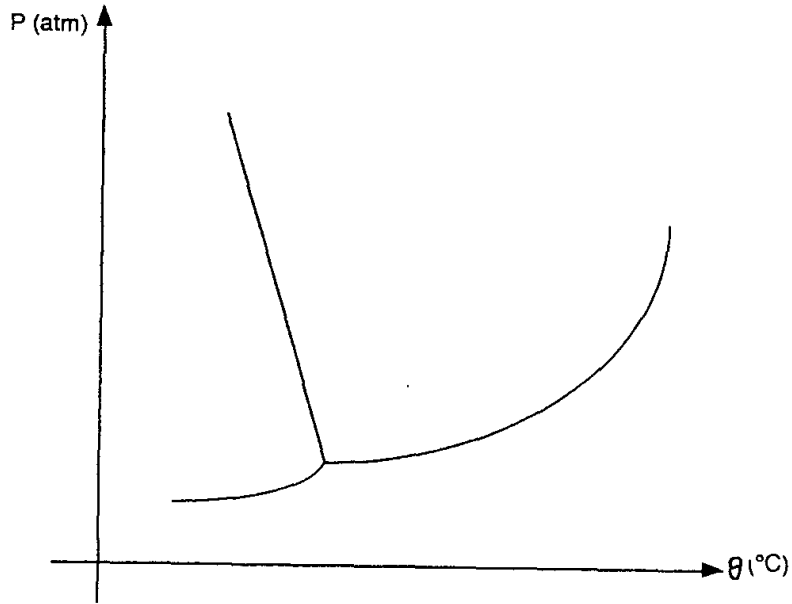
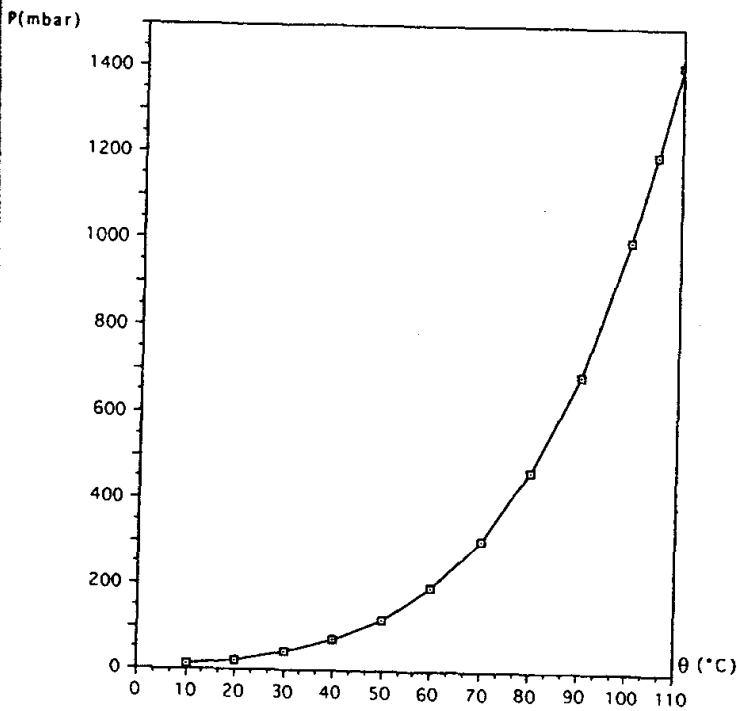


Figure 1 : Allure générale du diagramme d'état de l'eau



| θ (°C) | P (bar) |
|--------|---------|
| 10 | 0,012 |
| 20 | 0,023 |
| 30 | 0,042 |
| 40 | 0,073 |
| 50 | 0,121 |
| 60 | 0,196 |
| 70 | 0,307 |
| 80 | 0,467 |
| 90 | 0,692 |
| 100 | 1,000 |
| 105 | 1,200 |
| 110 | 1,410 |

Figure 2 : Evolution de la pression de vapeur saturante de l'eau avec la température

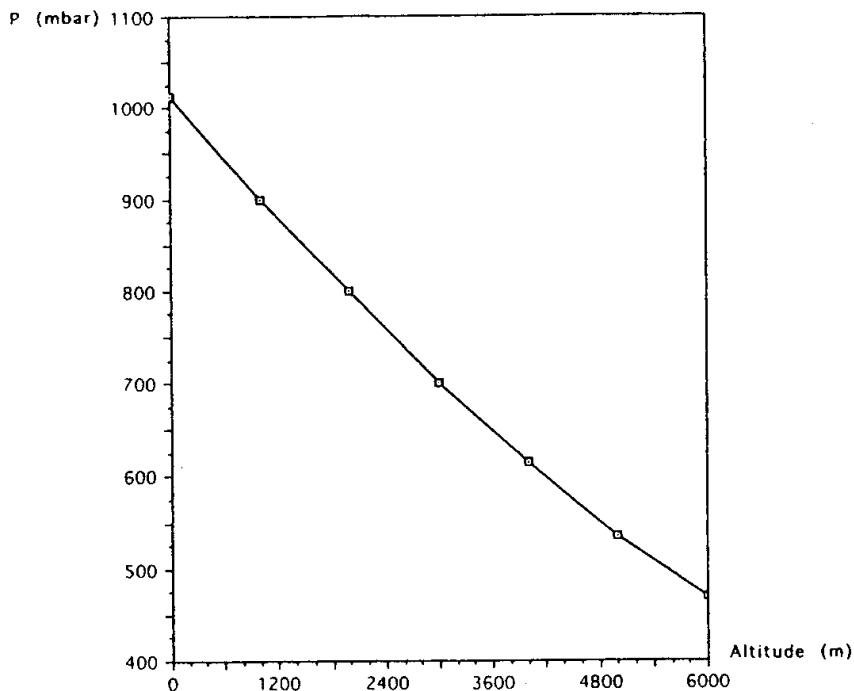


Figure 3 : Evolution de la pression atmosphérique avec l'altitude

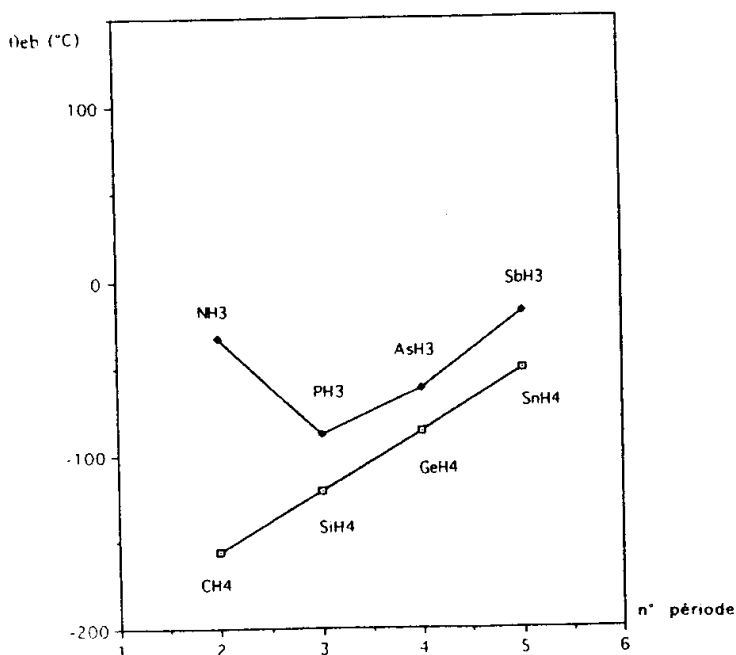


Figure 4 : Evolution des températures d'ébullition des hydrides

| HYDRURES | θ ébullition (°C) |
|-------------------|-------------------|
| SnH ₄ | -52 |
| GeH ₄ | -88 |
| SiH ₄ | -112 |
| CH ₄ | -161 |
| SbH ₃ | -18 |
| AsH ₃ | -62 |
| PH ₃ | -88 |
| NH ₃ | -33 |
| H ₂ Te | -2 |
| H ₂ Se | -42 |
| - | - |
| H ₂ O | - |

2.2. Les

2.2.1. L'

L'eau pr
à pressio
supérieur

a) On s

a₁) R

emplacem
d'oxygène

représen
d'oxygène

a₂) Qu

a₃) Dé

a₄) L'é

liaisons l

a₅) Qu

a₆) En

b) La g

b₁) Qu

b₂) Dé

c) Qu'a

2.2.2. L'

a) L'ea

a₁) Dé

a₂) Qu

a₃) Co

a₄) Co

b) L'ea

2.2. Les états physiques de l'eau.

2.2.1. L'eau solide

L'eau présente plusieurs variétés allotropiques notamment la glace I de type Würtzite existant à pression atmosphérique normale et la glace III de type diamant obtenue pour des pressions supérieures à 300 MPa.

a) On s'intéresse à la glace III de type diamant.

a₁) Représenter sa maille cubique sachant que les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone et que les atomes d'hydrogène se placent entre 2 atomes d'oxygène, les uns à une distance $d(O-H) = 100$ pm et les autres à $d(O...H) = 176$ pm. On ne représentera que les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène d'un seul atome d'oxygène.

a₂) Quelle est la nature chimique de ce cristal ?

a₃) Déterminer le nombre de molécules d'eau et le nombre de liaisons hydrogène par maille.

a₄) L'énergie de sublimation de la glace étant environ de $49,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, estimer l'énergie des liaisons hydrogène dans la glace.

a₅) Quel est le paramètre de la maille ?

a₆) En déduire la masse volumique de cette variété.

b) La glace I de type Würtzite est représentée sur la figure 5.

b₁) Quelle est la nature de cette maille ?

b₂) Déterminer la masse volumique de cette variété.

c) Qu'appelle-t-on clathrate?

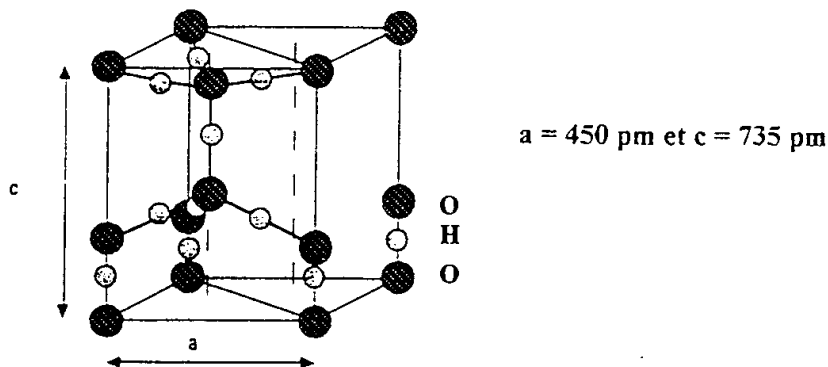


Figure 5 : structure de la glace I de type Würtzite

2.2.2. L'eau liquide

a) L'eau possède une tension superficielle importante de $0,072 \text{ J.m}^{-2}$.

a₁) Définir la tension superficielle.

a₂) Quel comportement particulier en résulte-t-il pour l'eau ?

a₃) Comment mesure-t-on cette grandeur ?

a₄) Comment peut-on la diminuer ?

b) L'eau a une permittivité relative $\epsilon_r = 78,5$ à 25°C : commenter brièvement.

° ébullition (°C)

-52
-88
-112
-161

-18
-62
-88
-33

-2
-42
-
-

c) L'eau liquide est légèrement conductrice : à 25°C la résistivité de l'eau ultra pure est égale à 18,2 MΩ.cm .

c₁) On rappelle que la conductivité d'une solution est reliée aux concentrations c_i et aux conductivités molaires λ_i° des espèces ioniques par $\sigma = \sum \lambda_i^\circ \cdot c_i$. En déduire le produit ionique de l'eau à 25°C.

c₂) Celui-ci vaut $6,81 \cdot 10^{-15}$ à 20°C : à quelle grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction d'autoprotolyse ces deux valeurs du produit ionique vous permettent-elles d'accéder ? La déterminer à l'aide d'approximations que vous justifierez et en commenter sa valeur.

d) L'eau est un bon fluide caloporteur. Justifier et donner une application de cette propriété.

2.2.3. L'eau vapeur

a) Déterminer la densité, par rapport à l'air, de l'eau vapeur considérée comme un gaz parfait.

b) Le degré d'humidité ou taux d'humidité est défini comme étant le rapport de la pression de vapeur d'eau sur la pression de vapeur saturante à la température considérée. Si ce taux est de 80% à 25°C, quelle est, exprimée en mol.m⁻³, la concentration d'eau vapeur dans l'air?

2.3. Stabilité thermodynamique de l'eau

2.3.1. Enthalpie standard de formation

Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'eau gaz puis celle de l'eau liquide à 298 K.

2.3.2. Synthèse de l'eau

On mélange, sous $P = 1$ bar et $T = 298$ K, un volume de dioxygène et deux volumes de dihydrogène.

a) La réaction de synthèse est-elle thermodynamiquement possible ?

b) Cette réaction n'a pas lieu spontanément : pourquoi ? Peut-on l'initier ? Décrire alors l'état final atteint ?

2.3.3. Décomposition de l'eau

On répondra aux mêmes questions dans le cas de la réaction de décomposition de l'eau en dioxygène et dihydrogène.

3. Les solutions aqueuses

3.1. Propriétés chimiques de l'eau

3.1.1. Propriétés acido-basiques

a) Donner les couples acide-base de l'eau au sens de Brønsted ainsi que leur pKa respectif à 25°C.

b) C
Parm
subis

c) L
rose,
de co

c₁)
c₂)
c₃)
c₄)
d'abs

- /
- I
- I

3.1.2.
a) D
que le

b) Re
domai

c) Or
et on s
- ur
- ur
- ur

b) On parle du pouvoir nivelant et (ou) classant de l'eau vis à vis des acides et des bases. Parmi les couples acide-base fournis dans les données, quels sont les acides et les bases qui subissent le nivellement ? Quelles en sont les conséquences ?

c) Le chlorure de cobalt dissous dans l'eau donne un ion hexaaquacobalt (II) de couleur rose, mais en présence d'un excès d'ions chlorure, on obtient un ion tétrachlorocobaltate (II) de couleur bleue.

c₁) Ecrire la réaction équilibrée responsable du changement de coloration.

c₂) De quel type de réaction s'agit-il ?

c₃) Quel rôle joue l'eau ? Quelle est la propriété de la molécule qui est mise en oeuvre ?

c₄) L'influence de la température sur cet équilibre a été étudiée par spectrophotométrie d'absorption. Les spectres sont représentés sur la figure 6.

- Attribuer chacune des bandes à l'entité chimique correspondante.

- La réaction écrite précédemment est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.

- Donner une application possible de cet équilibre thermochromique.

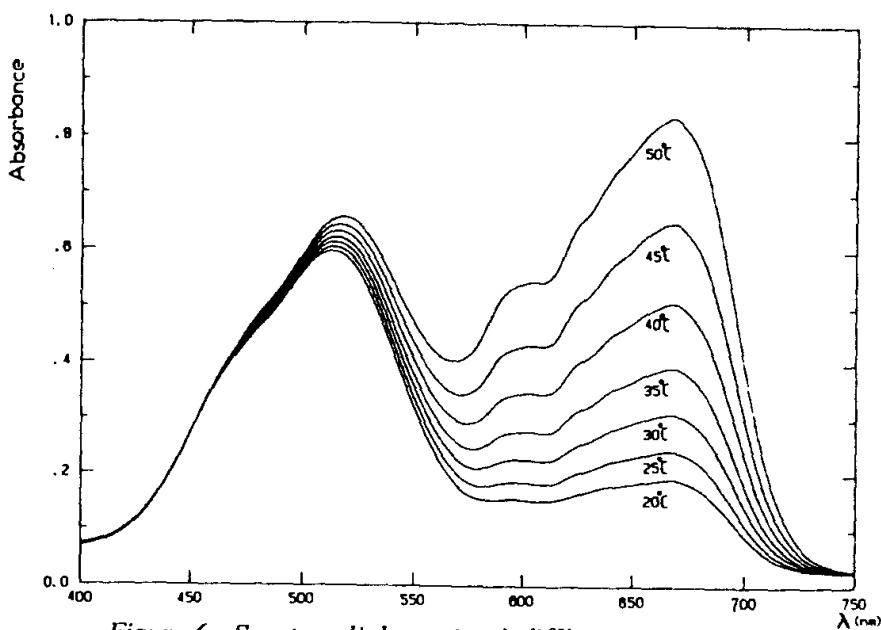


Figure 6 : Spectres d'absorption à différentes températures

3.1.2. Propriétés oxydo-réductrices

a) Donner les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur de l'eau ainsi que leur potentiel standard respectif à 25°C.

b) Représenter le diagramme potentiel-pH de l'eau sur la figure en annexe et préciser les domaines de prédominance des différentes espèces.

c) On utilise au laboratoire de nombreuses solutions aqueuses d'oxydants ou de réducteurs et on se propose d'étudier la stabilité de trois d'entre elles :

- une solution de permanganate de potassium convenablement acidifiée,
- une solution acide de sel de Mohr,
- une solution de diiode dans l'iodure de potassium.

c₁) Discuter de la stabilité des différentes espèces dans l'eau en utilisant l'allure des diagrammes potentiel-pH représentés en figure 7.

c₂) Justifier le fait que deux d'entre elles doivent être fraîchement préparées si on veut les utiliser pour un dosage.

c₃) Ecrire les équations-bilan des réactions responsables du « vieillissement » de ces solutions.

c₄) Indiquer quel test ou quelle observation visuelle permet d'affirmer que ces réactions ont effectivement altéré les solutions.

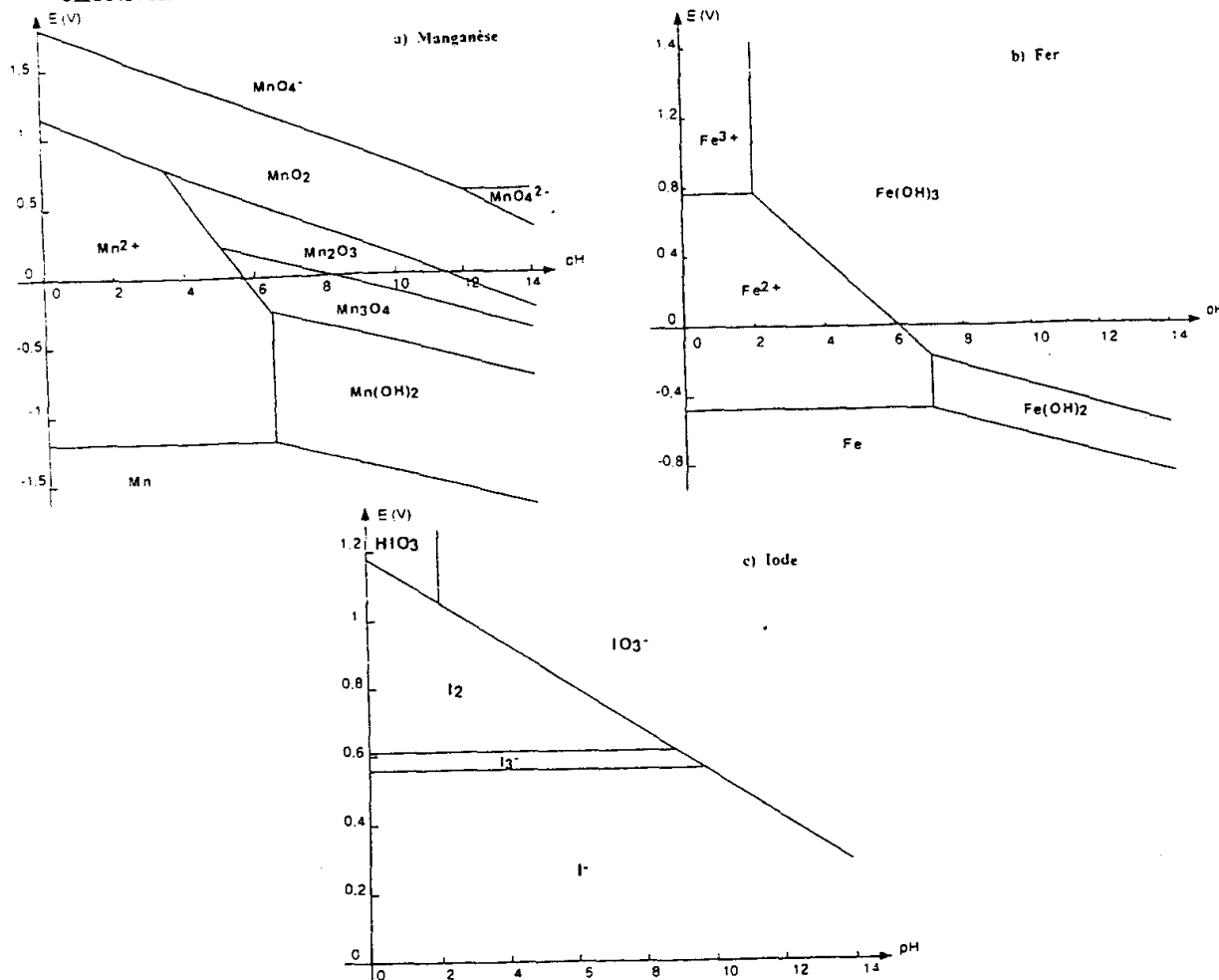


Figure 7 : Allure des diagrammes potentiel-pH du manganèse (a), du fer (b) et de l'iode (c)

d) Les couples de l'eau sont mis en œuvre dans les piles à combustible hydrogène-oxygène. Celles embarquées dans les navettes spatiales utilisent comme électrolyte de l'hydroxyde de potassium de concentration $c = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

d₁) Faire un schéma d'une telle pile.

d₂) Donner les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes lors de son fonctionnement en précisant quelle est l'anode et quelle est la cathode.

d₃) Ecrire la réaction de pile.

d₄) Indiquer le sens de circulation du courant et des charges quand la pile débite.

d₅) Déterminer de deux manières différentes sa f.e.m standard à 25°C.

e) Les deux couples de l'eau interviennent aussi lors de son électrolyse ; leur courbe intensité-potential est représentée figure 8.

e₁) Faire un schéma de l'électrolyseur en indiquant la nature des électrodes et les réactions qui s'y déroulent lors de l'électrolyse de l'eau .

e₂) Pourquoi faut-il acidifier la solution ? Quel acide de concentration $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ peut-on utiliser si l'on ne veut pas qu'il intervienne dans la réaction d'électrolyse ?

e₃) Justifier, en complétant les courbes intensité-potential figurant en annexe, la nécessité d'appliquer une différence de potentiel supérieure à 2,0 V pour obtenir une réaction appréciable sur des électrodes de platine.

e₄) Le courant circulant dans le circuit étant de 1 A, quelle quantité de matière de produits obtient-on par unité de temps ?

e₅) Pour quelle raison ce procédé n'est-il pas utilisé industriellement pour synthétiser le dihydrogène ? Comment, toujours à partir d'eau, peut-on obtenir ce gaz à grande échelle ? C'est aussi le produit secondaire d'une importante opération de pétrochimie. La décrire. Quelle est l'utilisation principale du dihydrogène dans l'industrie ?

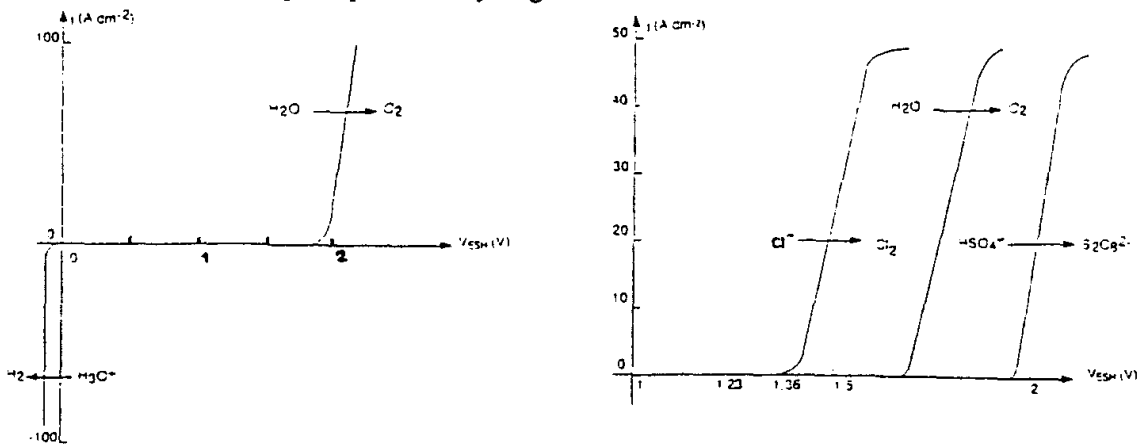


Figure 8 : Courbes intensité-potential en solution acide à 1 mol.L^{-1} sur électrodes de platine

3.2. Dissolution dans l'eau

3.2.1. Solubilité des gaz

En utilisant les données fournies sur l'évolution des solubilités des gaz en fonction de différents paramètres :

a) Donner, en les justifiant, les schémas des dispositifs utilisés au laboratoire pour recueillir dans des flacons à gaz, O_2 et Cl_2 à partir des bouteilles de gaz comprimé, NH_3 et HCl à partir des solutions aqueuses concentrées du commerce.

b) Expliquer la nécessité pour les plongeurs sous-marins d'effectuer des paliers de décompression lors de leurs remontées.

3.2.2. Solubilité des solides ioniques

On se propose de déterminer la solubilité de l'iodure de plomb (II) à deux températures différentes et d'en déduire les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction de dissolution de ce sel dans l'eau.

Pour cela, on dissout 0,5 g d'iodure de potassium dans 50 mL d'eau (solution S_1), et 0,5 g de nitrate de plomb dans 50 mL d'eau (solution S_2) puis on mélange ces deux solutions pour en

obtenir une troisième, jaune, d'aspect trouble (solution S_3). On filtre cette dernière pour recueillir un solide jaune vif. Un peu de ce solide est dissout dans de l'eau bouillante pour former à chaud une solution limpide (solution S_4) qui, en refroidissant, fait apparaître de fins cristaux jaunes (« pluie d'or de Berzélius »). On mesure alors à $\Theta_1 = 20^\circ\text{C}$ et $\Theta_2 = 11^\circ\text{C}$ la conductance de cette solution saturée et celle de l'eau distillée et on obtient $G_1 = 0,33 \text{ mS}$, et $G_{1\text{eau}} = 5,9 \text{ mS}$ pour Θ_1 , $G_2 = 0,26 \text{ mS}$ et $G_{2\text{eau}} = 5,7 \text{ mS}$ pour Θ_2 .

- a) Quels sont les aspects (opacité, couleur) des solutions S_1 et S_2 ?
- b) Ecrire les équations-bilan des réactions mises en œuvre pour former S_1, S_2, S_3 et S_4 .
- c) Quel équilibre intervient lors du refroidissement de S_4 ?
Donner l'expression de sa constante. Comment est-elle reliée à la solubilité du solide en partie dissous ?
- d) Montrer que les différences $G_1 - G_{1\text{eau}}$ et $G_2 - G_{2\text{eau}}$ sont respectivement proportionnelles aux solubilités s_1 et s_2 du solide à Θ_1 et Θ_2 .
- e) Pour une solution décimolaire de chlorure de potassium, on mesure $G = 11,52 \text{ mS}$ à 20°C , la conductivité de cette solution étant de $\sigma = 11,67 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour cette température.
 - e₁) Quelle est la relation entre conductance et conductivité ?
 - e₂) Quelle grandeur peut-on déterminer grâce à cette mesure ?
- f) A l'aide des résultats précédents, déterminer s_1 et s_2 .
- g) En déduire les produits de solubilité pour ces deux températures ainsi que les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction de dissolution de ce solide à 20°C .
- h) Expliquer l'opération de recristallisation sur cet exemple. Quel en est l'intérêt ?

4. L'eau en chimie organique

4.1. Relation structure-propriétés

4.1.1. L'eau solvant

- a) Quels qualificatifs attribue-t-on à l'eau solvant en chimie organique ? Justifier.
- b) Comparer les propriétés des couples de solvants :
 - eau et cyclohexane,
 - eau et acétone,
 - eau et acide éthanoïque.
- c) Justifier les différences de solubilités en g pour 100 g d'eau à 20°C des composés de masses molaires proches suivants : butan-2-ol : 12,5 ; éthoxyéthane : 7,5 et 1-chlorobutane : 0,07.

4.1.2. L'eau réactif

L'eau intervient souvent comme réactif en chimie organique.

a) L'eau est-elle un réactif électrophile ? Dans l'affirmative, donner une réaction dans laquelle cette propriété se manifeste.

b) Même question pour l'eau, réactif nucléophile.

c) Quelle différence faites-vous entre hydrolyse et hydratation ? Illustrer ces notions à l'aide de deux exemples.

4.2. L'eau et les dérivés halogénés

On suit l'évolution au cours du temps de la conductance G pour un mélange de 0,5 mL de 2-chloro-2-méthylpropane de densité égale à 0,847 et de 25 mL d'eau, ceci à température ambiante $\Theta_1=19,6^\circ\text{C}$ et dans un bain à $\Theta_2=8,2^\circ\text{C}$. On trace les courbes

$\text{Ln}((G_t - G)/(G_t - G_0)) = f(t)$ pour ces deux températures où G_0 , G et G_t sont respectivement les conductances initiales, à l'instant t et au bout d'un temps infini. Ces courbes sont représentées figure 9.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Quelles sont les quantités de matière mises en œuvre ? Quelle conclusion peut-on en tirer ?

c) Montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre un par rapport au dérivé halogéné.

d) Proposer un mécanisme pour cette réaction. Les résultats expérimentaux permettent-ils de le valider ?

e) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

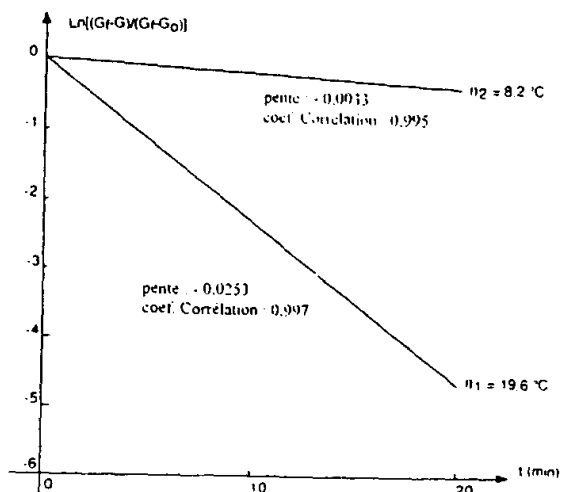


Figure 9 : Evolution de $\text{Ln}((G_t - G)/(G_t - G_0))$ en fonction du temps à Θ_1 et Θ_2

4.3. L'eau et les alcènes

a) L'éthylène est obtenu industriellement par vapocraquage de la coupe naphta du pétrole. Quel est le rôle de la vapeur d'eau dans ce procédé ?

b) En l'absence d'acide, les alcènes ne réagissent pas sur l'eau.

b₁) Expliquer cette inertie chimique.

b₂) En présence d'acide sulfurique dilué on observe une réaction que l'on se propose d'étudier dans le cas du 2-méthyl propène. En effet, cette réaction a une grande importance dans l'industrie puisqu'elle fournit un composé intermédiaire utilisé, entre autres, dans la synthèse du M.T.B.E (méthyltertiobutyléther) qui sert d'antidétonnant dans l'essence.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction et donner son mécanisme.
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Aurait-on pu utiliser de l'acide chlorhydrique ?
- Y a-t-il stéréospécificité ? Régiosélectivité ?
- Pourquoi le chauffage est-il à proscrire dans cette réaction ?
- Qu'est-ce qu'un antidétonnant ?

4.4. L'eau et les dérivés d'acide

a) Justifier les propriétés lacrymogènes des chlorures d'acyle quand on les manipule. Quelle précaution importante doit-on observer lors de leur utilisation ?

b) Donner les mécanismes d'action de l'eau sur le propanoate d'éthyle en l'absence et en présence d'hydroxyde de sodium ? Quels avantages présente l'hydroxyde de sodium ?

B. L'eau : ressources, pollutions et traitements

Le sujet étant très vaste, nous nous limiterons à l'analyse de quelques polluants minéraux, organiques et bactériologiques et présenterons quelques traitements physiques, chimiques ou biologiques permettant de les éliminer.

1. Polluants minéraux

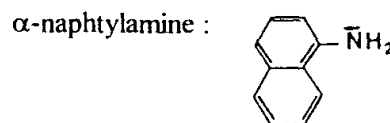
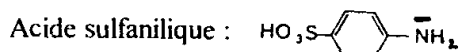
1.1. Les ions nitrate

a) Quelles sont les principales sources de pollution par les ions nitrate ? Pourquoi retrouve-t-on toujours ces ions dans les nappes phréatiques ?

b) On se propose de déterminer la teneur en ions nitrate d'une eau du robinet pour savoir si elle répond bien aux normes de potabilité qui sont fixées à une concentration maximale de 20 mg.L⁻¹.

L'analyse se fait par une méthode spectrophotométrique après avoir mis de la poudre de zinc sur l'eau prélevée, puis fait réagir 1 mL de la solution filtrée sur 20 mL de réactif de Griess. Ce dernier a été préparé en mettant dans une fiole jaugée de 200 mL, 1 mg

d'acide sulfanilique, 15 mg d' α -naphthylamine, 30 mL d'acide acétique et en complétant avec de l'eau distillée. On obtient un composé coloré en rose si l'eau analysée contient des ions nitrate.



b₁) Détermination de la formule du composé coloré.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction du zinc sur l'ion nitrate.
- Le produit formé réagit en milieu acide sur l'acide sulfanilique présent dans le réactif de Griess ; on obtient un composé intermédiaire qui se condense sur l' α -naphthylamine pour conduire au composé coloré appartenant à la famille des colorants diazoïques. Donner sa formule développée, après avoir détaillé le mécanisme de sa formation.

b₂) On mesure, à $\lambda = 526$ nm, l'absorbance A des solutions de composé coloré préparées à partir de plusieurs solutions de concentration étalon en ions nitrate. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [NO ₃] en mmol.L ⁻¹ | 0,5 | 0,4 | 0,25 | 0,15 | 0,075 | 0,05 |
| A à 526 nm | 1,003 | 0,757 | 0,548 | 0,326 | 0,157 | 0,118 |

- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée pour cette gamme étalon ?
- En soumettant 1 mL d'eau du robinet aux mêmes réactifs, on mesure une absorbance de A = 0,340. La consommation de cette eau présente-t-elle un danger ?

c) Le traitement des eaux riches en composés azotés est très onéreux, aussi cherche-t-on à éliminer la pollution à la source. Néanmoins, quand cela est nécessaire, il faut avoir recours à des procédés biologiques. Des bactéries nitrifiantes transforment, en présence de dioxygène, les ions ammonium en ions nitrate puis, des microorganismes présents dans les boues réalisent, en l'absence de dioxygène, une phase de dénitrification consommant l'oxygène des nitrates pour donner du diazote. Quelle est la nature des transformations subies par les composés azotés ? Justifier.

1.2. Les ions phosphate

- a) Quelles sont les principales sources de pollution par les phosphates ?
- b) Quels inconvénients présentent-t-ils pour l'environnement ?
- c) Sur des eaux trop riches en phosphates, on effectue des traitements chimiques pour transformer ces ions en sels peu solubles qui précipitent. Avec le chlorure de fer (III), par exemple, on obtient du phosphate de fer de pK_s = 21,9.
 - c₁) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de précipitation correspondante en supposant l'eau à un pH voisin de 6.
 - c₂) Déterminer sa constante d'équilibre.
 - c₃) Quels sont les différents facteurs influençant cet équilibre ?

1.3. Les ions calcium

Les concentrations maximales admissibles des eaux de distribution devraient être de 200 mg.L⁻¹ pour les ions calcium.

a) Quels sont les inconvénients générés par des eaux trop riches en ions calcium ?

b) Comment peut-on déterminer la concentration de ces ions ?

c) Un des traitements de ces eaux est un traitement physique par passage sur une résine échangeuse d'ions.

c₁) Synthèse de la résine :

- Le styrène ou vinylbenzène subit une polymérisation radicalaire en présence de peroxyde de benzoyle comme amorceur. Quel est le motif du polymère ainsi formé ?

- Le polystyrène subit une sulfonation par action de l'acide sulfurique concentré. Quel est le produit de cette réaction ? Justifier la position de la sulfonation.

- On gorge d'eau cette résine, puis on la sature en chlorure de sodium. Ecrire les équilibres relatifs à ces deux opérations justifiant l'obtention de sulfonates de sodium.

c₂) Fonctionnement de la résine :

- Traduire par une équation-bilan le mode d'action de cette résine lors du traitement des eaux riches en ions calcium.

- On doit procéder régulièrement à la régénération de la résine après un certain nombre d'utilisations. Comment procède-t-on ? Quelle est la réaction mise alors en œuvre ?

2. Polluants organiques

Parmi les polluants organiques, les hydrocarbures peuvent polluer accidentellement les eaux maritimes lors des marées noires et y détruire toute forme de vie, soit par précipitation au fond des fractions lourdes, soit par absorption de la lumière en surface par les fractions plus légères, empêchant ainsi toute photosynthèse pour le phytoplancton. Les océans sont, par cette réaction, "les poumons" de notre planète; aussi, convient-il de les préserver. Un des traitements envisageable est l'utilisation de détergents dont le rôle est la dispersion des nappes pour éviter les inconvénients décrits ci-dessus et pour faciliter leur biodégradabilité ultérieure.

2.1. Synthèse de détergents

a) Détergent D₁

- Par dimérisation en milieu acide du 2-méthylpropène, on obtient deux alcènes isomères (A) et (B).

- Traité par HCl en présence de AlCl₃ et de benzène, ces deux alcènes donnent un produit unique (C).

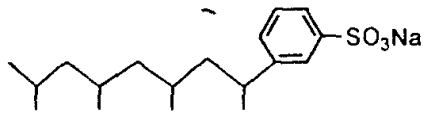
- Soumis à l'action de SO₃ dans H₂SO₄, on obtient un acide qui, traité par de l'hydroxyde de sodium, fournit le détergent D₁. Donner les différentes étapes conduisant à ce composé.

b) Détergent D₂

C'est le paraocetylbenzène sulfonate de sodium. Proposer sa synthèse à partir d'oct-1-ène et de benzène comme seuls produits organiques ainsi que de toute substance minérale nécessaire.

c) Détergent D₃

Il a pour formule topologique :
Le nommer.



2.2. Mode d'action des détergents

- Quel est le mode d'action général d'un détergent ?
- Expliquer son rôle dans le traitement des marées noires.

2.3. Comparaison des propriétés des détergents

- Pourquoi les détergents synthétiques du type de D₁, D₂ et D₃ ont-ils détrôné les savons ?
- D₁ est-il meilleur ou moins bon détergent que D₂ ? Justifier.
- Pourquoi le détergent D₃ est-il de moins en moins utilisé ?
- D₁, D₂ et D₃ sont des détergents anioniques. Des détergents cationiques et des détergents non ioniques sont aussi synthétisés ; donner un exemple de chaque type.

2.4. Utilisation de l'eau à l'état supercritique

Depuis peu, on utilise de l'eau à l'état supercritique (au-delà du point critique) dans le traitement des pollutions organiques.

- Quelles sont les propriétés de l'eau à l'état supercritique utilisées pour la mise en œuvre de ces dépollutions ?
- Quel intérêt présente cette nouvelle méthode par rapport aux traitements par incinération ?

3. Polluants bactériologiques

Les principales méthodes de stérilisation des eaux de distribution sont la chloration et l'ozonation.

- Quelle est la propriété commune des deux réactifs qui est mise en œuvre ?
- Quel avantage présente l'ozonation par rapport à la chloration ?
- Comment synthétise-t-on l'ozone ? Donner un schéma de Lewis de cette molécule.

C. L'eau dans notre environnement et dans l'histoire

1. Les eaux naturelles

a) Qu'appelle-t-on salinité de l'eau de mer?

b) Les graphes représentés sur la figure 10 donnent les concentrations en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'entités chimiques présentes dans des eaux de diverses provenances : mer, pluie et rivière. Attribuer, après justification, à chaque type d'eau son graphe.

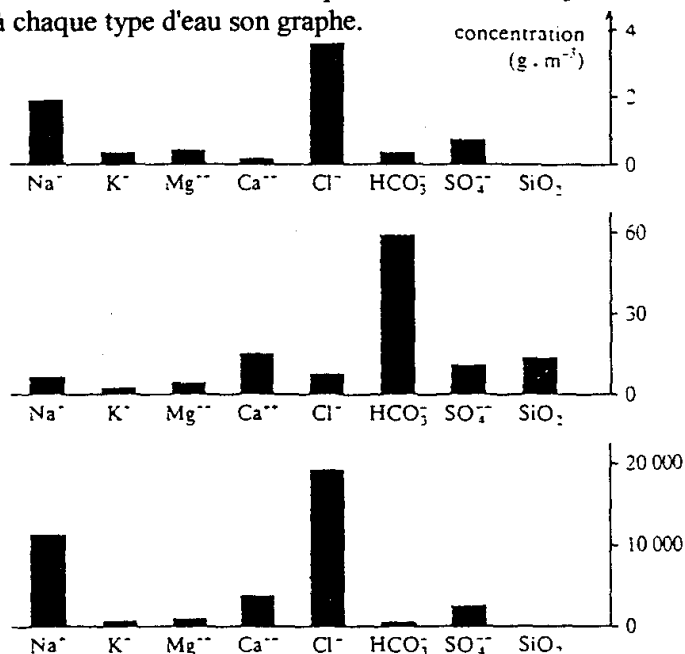


Figure 10 : Composition ionique de différentes eaux

c) En 1971, P.Rondière écrit «... Ce sont les mêmes eaux qui, depuis toujours, se rejoignent, s'enflent, s'engouffrent dans les mers et les océans, s'évaporent, tombent, ruissellent, s'insinuent et sont bues, utilisées pour la cuisson, le pain ou la maçonnerie... ». Que décrit cette phrase ?

2. L'eau au quotidien

On donne dans le langage courant plusieurs "qualificatifs" à l'eau. Préciser les noms et formules chimiques des constituants principaux de ces « eaux » :

- l'eau de Javel
- l'eau lourde
- l'eau oxygénée
- l'eau régale
- l'eau douce
- l'eau de chlore
- l'eau dure
- l'eau-forte

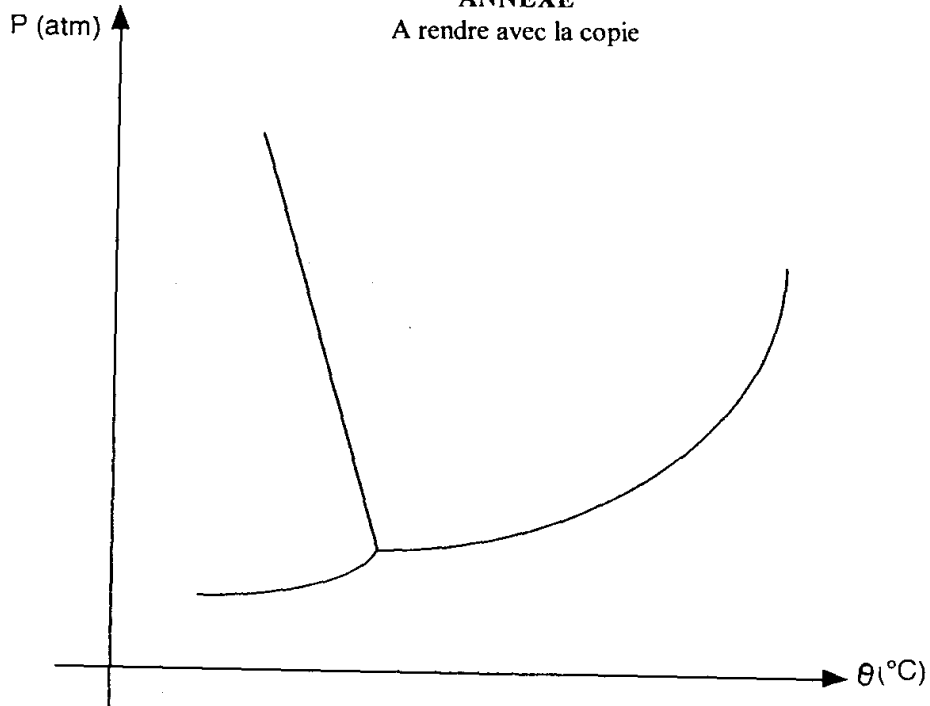
3. Un peu d'histoire

- Quels chimistes européens ont réalisé en 1784 et 1785 la synthèse et la décomposition de l'eau ?
- Comment ont-ils procédé ?

e

3 d'entités
Attribuer,

ANNEXE
A rendre avec la copie

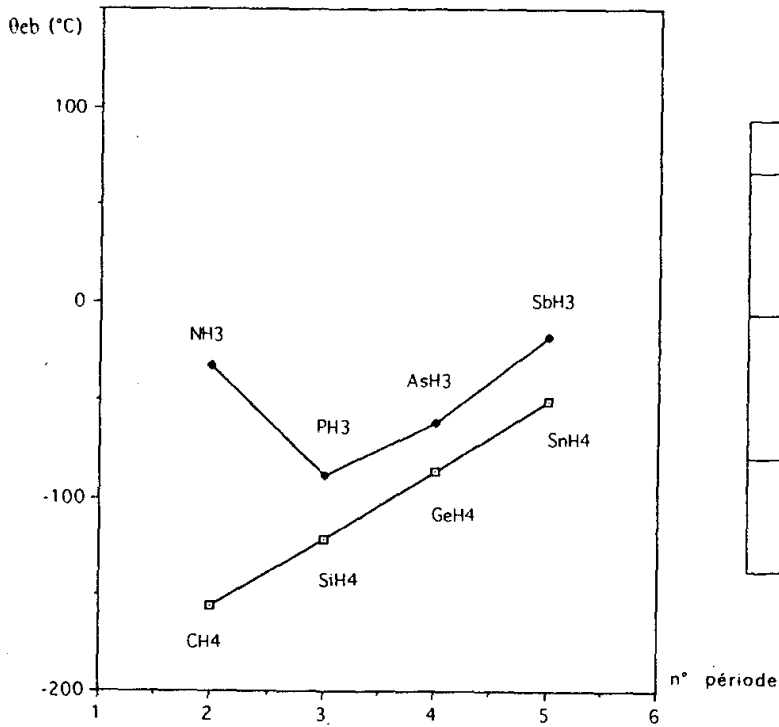


Allure du diagramme d'état de l'eau

rejoignent,
ruissellent,
Que décrit

s noms et

position de



| HYDRURES | θ ébullition (°C) |
|-------------------|-------------------|
| SnH ₄ | -52 |
| GeH ₄ | -88 |
| SiH ₄ | -112 |
| CH ₄ | -161 |
| SbH ₃ | -18 |
| AsH ₃ | -62 |
| PH ₃ | -88 |
| NH ₃ | -33 |
| H ₂ Te | -2 |
| H ₂ Se | -42 |
| - | - |
| H ₂ O | - |

Evolution des températures d'ébullition des hydrides

EAU

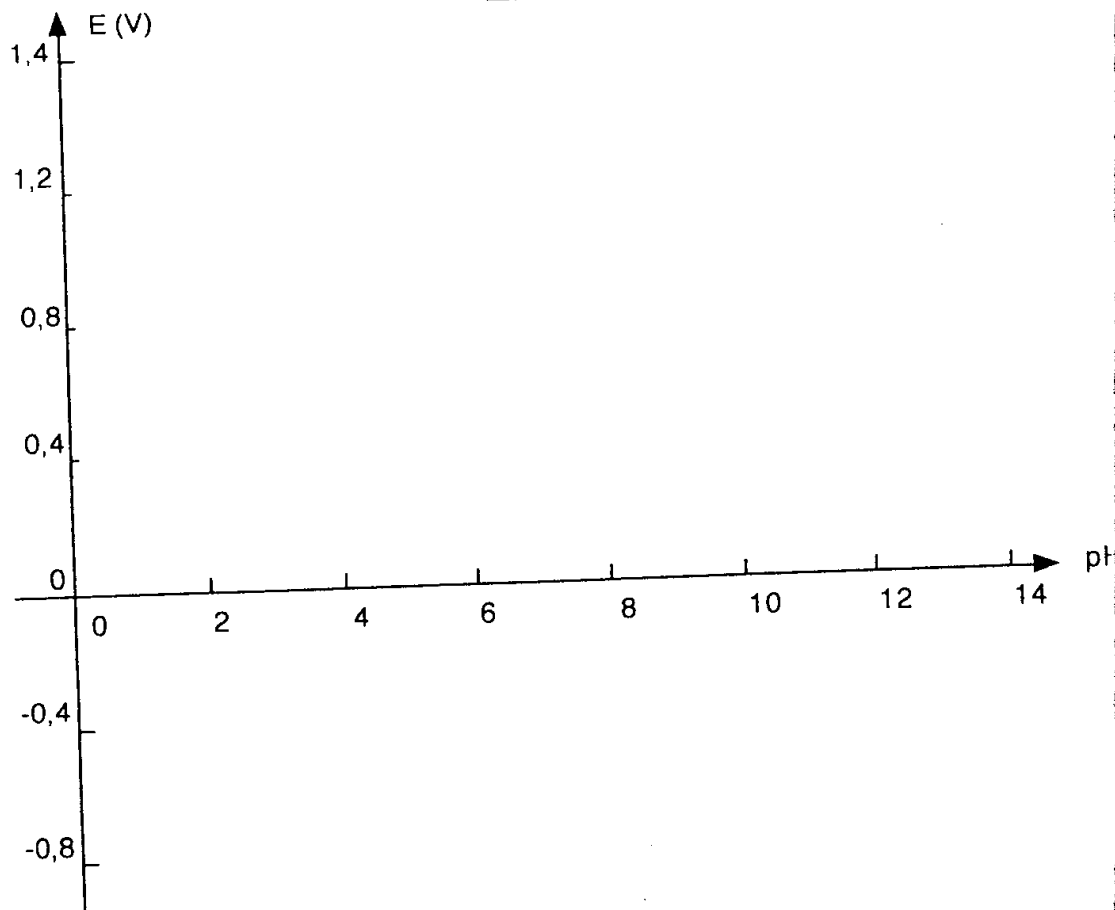
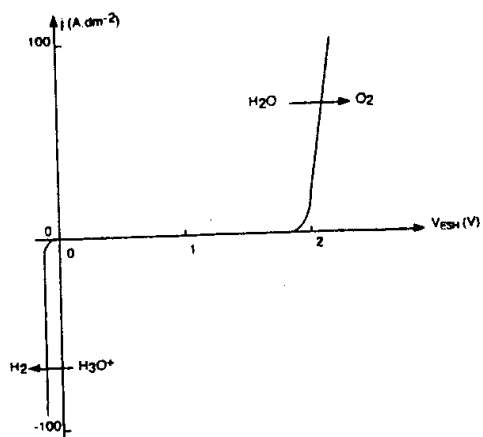


Diagramme potentiel-pH de l'eau



Courbes intensité-potentiel