



Olympiades de la chimie
Académie de Rouen
Concours régional
2005

QUESTIONNAIRE

Le thème de ce questionnaire est :

CHIMIE et HABITAT

La durée de l'épreuve est de 2 heures

***** ***Informations importantes*** *****

- ❖ Ce questionnaire est composé d'une succession de lectures, de questions et de petits exercices.

Il est important de traiter le maximum de questions.

Les questions et exercices sont repérés par leur numérotation chiffrées : "I.1 etc. ".

- ❖ Seule la liasse de "feuilles de réponses" devra être rendue à la fin de l'épreuve.
Vous devez l'utiliser pour y inscrire les réponses aux questions posées.

- ❖ ***Ce questionnaire sera conservé par le candidat.***

Le thème des olympiades est cette année chimie et habitat.

Si l'on a une petite idée de ce que peut couvrir la chimie, quelle signification donne-t-on au mot "habitat" ?

L'habitat est tout d'abord le milieu géographique qui réunit les conditions nécessaires à la vie d'une espèce animale ou végétale.

L'habitat, c'est aussi la manière dont l'homme aménage les lieux où il vit.

La chimie va jouer, directement et indirectement un rôle important dans l'habitat :

- Elle est présente dans les matériaux de construction, d'étanchéité et d'isolation.
- Elle intervient souvent de manière très discrète, pour rendre plus confortable les lieux choisis par l'homme pour y vivre.

L'habitat c'est aussi le développement durable avec tous les faits d'éducation qui s'y attachent ; à défaut, l'habitat devient précaire et l'habitant doit migrer vers des sites plus favorables à sa survie.

- La chimie va être utilisée pour permettre de qualifier l'habitat de salubre ou d'insalubre.

La chimie a donc une incidence quotidienne sur notre habitat, parfois négative (pollution) mais souvent positive (confort – assainissement). C'est ce que nous allons essayer de mettre en évidence au travers de ce questionnaire.

Mais en fin de compte, que faut-il à un lieu pour qu'il soit qualifié d'habitat par l'homme ?

- Tout d'abord un abri, si possible solide, sec et bien isolé.
- Et des conditions favorables à la vie : de l'eau potable, de l'énergie, de la nourriture.
- Un peu de confort

Pour chacun de ces items, la chimie est présente.

I.

II. Un toit pour s'abriter.

Après avoir mangé à notre fin, c'est le premier de nos soucis, surtout s'il pleut.

Les premiers humains (ainsi que les ours) ont colonisés toute sortes d'abris naturels, en particulier les grottes que l'on rencontre plus fréquemment dans les roches calcaires qu'ailleurs.

Aujourd'hui encore l'habitat troglodyte se rencontre sur les falaises calcaires.

Vous vous demandez ce que la chimie peut bien avoir à faire avec les grottes !

Et à votre avis, qui les a creusées ?

Un peu de chimie bien sur !

De part leur nature, les ions calcium $[Ca^{2+}]$ et les ions carbonate $[CO_3^{2-}]$ ont toujours manifesté une grande affinité à coexister à l'état solide.

En Normandie, nous en avons la preuve tous les jours lorsque l'on fait bouillir l'eau du robinet et beaucoup de crustacés s'en portent bien.

Il nous reste à expliquer comment un peu de chimie est capable de creuser une grotte dans une roche calcaire.

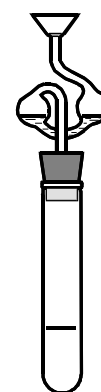
II.1 Pour commencer un petit compte rendu d'expérience :

Dans un tube à essai, on place un petit morceau de marbre. On ajoute ensuite un volume raisonnable d'acide chlorhydrique à 2 moles par litre.

Immédiatement on observe une effervescence signe d'un dégagement gazeux important.

Notre premier soucis est de placer un bouchon muni d'un tube de garde contenant une solution concentrée de chlorure de calcium ou bien une solution d'eau de chaux. (voir le schéma ci-contre).

Dans le tube de garde on observe d'abord un précipité blanchâtre puis après quelques instants le précipité se dissout et la solution redevient limpide.



Fin du compte rendu.

II.1.1 Quel est le constituant principal du marbre ?

- Na₂HPO₄
- CaCO₃
- MgSO₄
- Al₂O₃

II.1.2 Quel gaz se dégage lorsque l'on verse la solution de HCl sur le marbre ?

.....

Ecrire l'équation de réaction associée à cette transformation.

..... \longrightarrow

II.1.3 Quelle est la composition du précipité observé ?

.....

Ecrire l'équation de réaction de précipitation.

..... \longrightarrow

II.1.4 Lors de la réaction de précipitation, la solution de chlorure de calcium devient-elle :

Plus acide ?

plus basique ?

reste neutre ?

II.1.5 Pour quelle raison observe t'on la dissolution du précipité ?

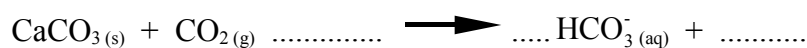
Il fond .

Il réagit avec le $\text{CO}_2(\text{g})$.

Il s'oxyde au contact de l'air.

Il est réduit par l'eau.

II.1.6 Compléter l'équation bilan de la réaction de dissolution du précipité formé dans la phase initiale ?



II.1.7 Nommer l'espèce carbonée soluble formée lors de cette réaction.

.....

II.1.8 Un peu de calcul :

On donne l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité :

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{CO}_2 \text{ dissous}]}$$

II.1.8.a Montrer que l'on peut l'exprimer en fonction des K_A de "l'acide carbonique"

Donner l'expression des K_A de "l'acide carbonique"

$$K_{A \text{ CO}_2 \text{ dissous}} = \underline{\hspace{4cm}}$$

$$K_{A \text{ HCO}_3^-} = \underline{\hspace{4cm}}$$

$$K_{\text{eq.}} = \underline{\hspace{4cm}} = \underline{\hspace{4cm}}$$

Les K_a de l'acide carbonique valent : $K_{A \text{ CO}_2 \text{ dissous}} = 4.10^{-7}$; $K_{A \text{ HCO}_3^-} = 5.10^{-11}$;

II.1.8.b Calculer la valeur de cette constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité.

$K_{\text{eq.}} = \dots\dots\dots$

II.2 Deuxième partie : la formation des grottes

- Dans la nature, la formation des grottes et voies d'eau souterraines s'est faite selon un processus similaire. On veut bien entendu parler de la dissolution du carbonate de calcium, car chacun sait que les épaisse couches de calcaire que l'on rencontre ça et là on été formée par des sédiments de nature animale.

En ces temps là, l'activité volcanique, les forêts qui brûlaient, bien plus que l'activité humaine, chargeaient de CO_2 l'eau de pluie .

Celle-ci en s'infiltrant dans les roches calcaires y solubilise, lentement mais sûrement, le CaCO_3 .

II.2.1 Parmi ces minéraux, un seul ne contient pas de carbonate de calcium.

- Lequel ? aragonite
 calcite
 gypse
 dolomite

La solubilité dans l'eau pure du carbonate de calcium est $\sim 0,01\text{g.L}^{-1}$ à 15°C .

II.2.2 Quel volume d'eau faudrait-il pour solubiliser une mole de carbonate de calcium ?

- 1 m³
10 m³
100 m³

On donne : masse molaire du carbonate de calcium = 100g.mol^{-1} ?

Dans de bonnes conditions de température, l'eau de pluie peut solubiliser le CO₂ à raison de environ 44mg par litre.

II.2.3 Qu'elle est la concentration molaire en CO₂ de l'eau de pluie ?

- $1.10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$
 $1.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$
 $1.10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$
 $1.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

On donne : Masse atomique molaire du carbone : 12g.mol^{-1}
Masse atomique molaire de l'oxygène : 16g.mol^{-1}

En utilisant la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction établie à la question N°6, comparer la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure et dans l'eau de pluie chargée en CO₂.

II.2.4 Dans l'eau de pluie, la solubilité de CaCO₃ est :

- 5 fois plus élevée ;
10 fois plus élevée ;
20 fois plus élevée ;
100 fois plus élevée.

II.3 Embellissement des grottes :

Une fois la cavité formée par dissolution, les eaux d'infiltration suintent le long des parois et des concrétions calcaire apparaissent.

II.3.1 Pour quelle raison le carbonate de calcium dissous se dépose t'il ?

La température de l'air dans la grotte est plus faible que celle de la roche.

L'eau s'évapore au contact de l'air.

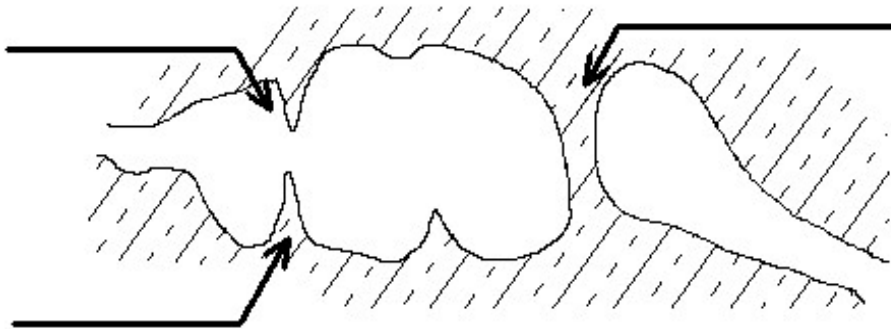
En présence d'air, le carbonate de calcium est moins soluble dans l'eau.

L'eau perd le CO₂ dissous.

Les concrétions calcaires qui se sont développées de cette façon au cours du temps ont formé des constructions monumentales que l'on peut admirer dans de nombreuses grottes.

II.3.2 Comment nomme t'on ces concrétions?

Compléter le dessin ci-dessous.



III.

IV. Les matériaux de construction :

Si les premiers hommes colonisèrent des grottes et des cavernes, aujourd'hui l'habitat troglodyte n'est plus très répandu, mais de nombreux vestiges sont conservés.

Les grottes étaient créées par des phénomènes géochimiques, principalement dans les régions où les roches calcaires prédominent.

Les humains ont rapidement appris à tailler ces roches tendres d'abord pour agrandir leurs grottes puis obtenir des moellons qu'ils ont assemblés pour élever des murs.

Lors de l'étude précédente, nous avons utilisé l'action d'un acide sur un morceau de calcaire, il s'en est suivi une effervescence témoignant d'un dégagement gazeux.

Les roches calcaires utilisées comme matériau de construction sont soumises à des érosions naturelles, le phénomène est particulièrement visible sur les statues de marbre et sur les façades soumises aux intempéries.

IV.1 Quel phénomène est responsable de la dégradation des monuments et habitations construits avec des roches calcaires ?

- L'effet de serre
- La diminution de la couche d'ozone
- Les pluies acides
- L'érosion pluviale
- Les pigeons.

Pour construire des bâtiments, il a fallu relier les blocs rocheux entre eux, certaines civilisations taillèrent les roches de telle sorte qu'elles s'emboîtent parfaitement, c'est le cas des civilisations incas.

Ce sont probablement les grecs qui furent les premiers constructeurs à utiliser un liant minéral pour assembler les blocs de pierre entre eux. Ils utilisèrent la chaux obtenue par cuisson du calcaire. Mais ce sont les romains qui améliorèrent le procédé en ajoutant des cendres volcaniques et de la brique pilée à la chaux, créant ainsi un véritable liant hydraulique.

IV.2 Quelle signification donnez-vous au mot hydraulique pris dans ce contexte ?

- Le liant peut durcir sous l'eau
- Le liant doit être asséché pour durcir
- Le liant durci au contact de la roche sans apport d'eau
- Le liant utilise l'eau contenue dans la roche

Bon nombre d'ouvrages d'art réalisés à l'époque antique existent encore de nos jours, preuve de l'excellence des liants utilisés pour les construire.

En quelques siècles, l'homme est passé du précaire à la pierre puis au tout en béton (ou peu s'en faut).

Mais le béton, d'où vient-il ? De quoi est-il formé ? Comment le prépare-t-on ?

Le béton est un matériau de construction obtenu en associant des gravats, du sable, du ciment et de l'eau.

Le lien entre ces différents modes de construction c'est le ciment

IV.3 le ciment

IV.3.1 L'origine du mot "ciment" est très ancienne, il est dérivé :

- du bas latin cimerium
- du mot grec : χυμα
- du mot latin : caementum
- de l'espagnol cimiterio

les premiers ciments modernes furent produits dès le 18^e siècle en Grande Bretagne, mais c'est le français Louis Vicat qui a établi en 1817 les principes chimiques des ciments et définit le protocole de fabrication du ciment hydraulique, à savoir les proportions calcaire et de silice.

En 1824, l'écosseais Joseph Asdin faisait breveter le ciment Portland qui fait encore référence aujourd'hui, le béton à base de ciment Portland est le matériau de construction le plus répandu. (Portland est une ville du sud de l'Angleterre).

IV.3.2 Pour quelle raison J. Asdin a-t-il donné le nom de Portland à ce type de ciment ?

- Car il était né à Portland
- Car la première fabrication a eu lieu à Portland
- Car le ciment est aussi dur et a l'aspect de la pierre de Portland
- Car c'est à Portland que l'on importait le ciment

Le ciment moderne est un mélange complexe d'oxydes : la chaux CaO, la silice SiO₂, un peu d'alumine Al₂O₃ et d'oxyde de fer(III) Fe₂O₃.

Fabrication du ciment :

On porte à une température de 1450°C un mélange de calcaire (CaCO₃) et d'argile que l'on nomme "le cru".

Sous l'action de la chaleur, l'argile, qui est un aluminosilicate complexe se décompose en ses oxydes et le calcaire subit une décarbonatation.

La silice et alumine réagissent alors avec la chaux pour donner un mélange de silicate et d'aluminate de chaux que l'on nomme "clinker".

Le clinker refroidi est alors broyé en poudre fine, additionné de 3 à 5 % de gypse (CaSO₄·2H₂O).

Cette poudre est le ciment portland.

Lors de cette opération, il est possible d'ajouter des éléments minéraux de différentes origines pour préparer les ciments spéciaux.

IV.3.3 Ecrire l'équation de réaction de décarbonatation du calcaire.

..... →

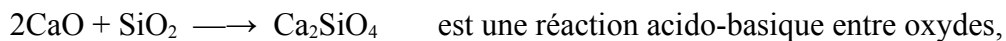
Le clinker est composé de silicate bicalcique Ca₂SiO₄, de silicate tricalcique CaO, Ca₂SiO₄, et d'aluminate tricalcique 2CaO, Ca(AlO₂)₂.

Le silicate bicalcique est formé d'ion silicate et d'ions calcium.

IV.3.4 Donner la formule et la charge de l'ion silicate :

.....

IV.3.5 Montrer que la réaction :



Pour cela, écrire les demi équations de réaction acido-basiques à l'état solide.

..... →

..... →

Lors de la fabrication du ciment il est important de contrôler les proportions de ces constituants. On procède pour cela à l'analyse du ciment.

L'analyse commence par la mise en solution du ciment en milieu acide, seule la silice reste insoluble, elle sera isolée par filtration, lavée, séchée et finalement pesée.

IV.3.6 Cette opération est appelée :

- Digestion
- Dissolution
- Fluxion
- Lixiviation

La solution obtenue contient outre les ions oxonium des ions chlorure, des ions fer(III), des ions aluminium et des ions calcium.

IV.4 Analyse pour la détermination des ions fer(III).

On constate que les solutions d'ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ développent en présence d'ion thiocyanate (SCN^-) une coloration rouge intense, même à des concentrations très faibles, coloration due à l'ion complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$.

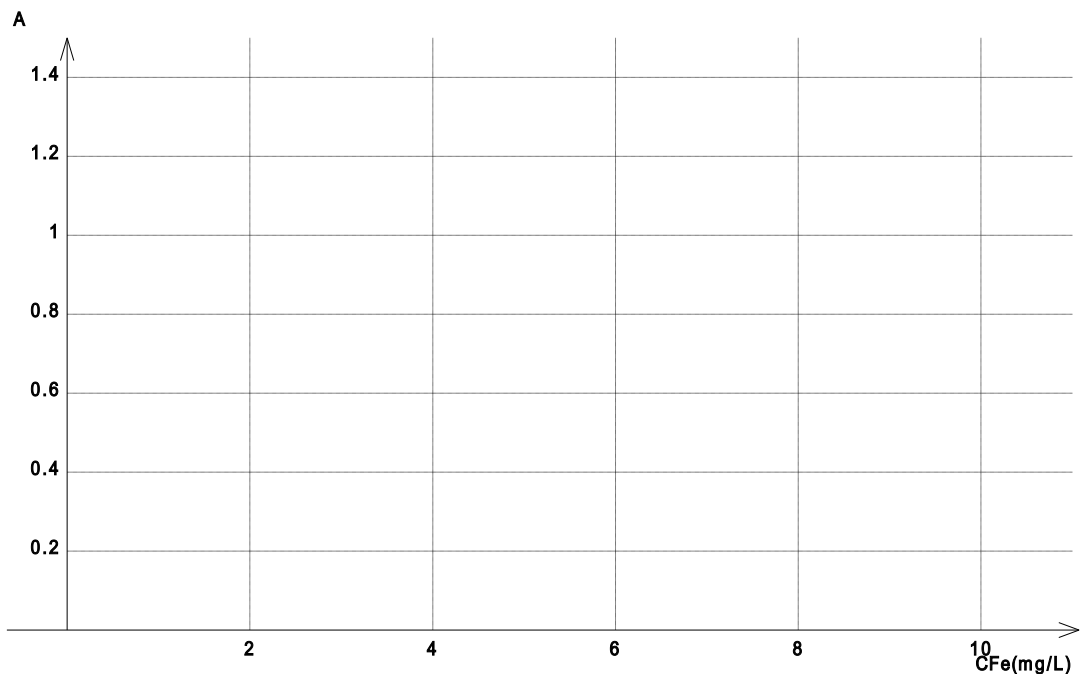
On réalise donc une série de solutions conformément au tableau ci-dessous pour lesquelles on mesure l'absorbance à 475 nm.

$[Fe(SCN)]^{2+}$ (mol/L)	0	$0,36 \cdot 10^{-4}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$
C_{Fe} (mg/L)	0	2	4	6	8	10
A	0	0,26	0,53	0,77	1,03	1,29

IV.4.1 Sachant que $M_{(Fe)} = 56$ g/mol, expliquer comment passer de $[Fe(SCN)]^{2+}$ en mol/L à C_{Fe} en mg/L.

Zone de calculs 

IV.4.2 Tracer la courbe $A = f(C_{Fe})$.



IV.4.3 Quelle loi cette courbe vérifie-t-elle ?

.....

IV.4.4 Enoncer cette loi

.....

IV.4.5 Quelle relation lie l'absorbance(A) de la solution à C_{Fe} en mg/L.

.....

IV.4.6 Calculer le coefficient de proportionnalité en $L.mg^{-1}$ puis en $L.mol^{-1}$.

Zone de calculs ↘

2,00 g de ciment sont solubilisés dans l'acide chlorhydrique concentré. Après filtration, la solution est diluée à 100 mL dans une fiole jaugée.

Cette solution sera appelée S_1 pour la suite.

On prélève 1,00 mL de la solution S_1 que l'on fait réagir avec un excès de thiocyanate de potassium avant de porter le volume final à 50,0 mL.

L'absorbance lue à 475 nm est égale à 0,75

IV.4.7 Sachant que la masse molaire de Fe_2O_3 est égale à 163 g/mol,
Quel est le pourcentage en masse de Fe_2O_3 dans le ciment étudié :

Zone de calculs ↘

- 0,2 %
- 0,4 %
- 1 %
- 2 %
- 4 %
- 10 %

IV.4.8 Quel nom donne-t-on à ce type de dosage ?

- Dosage colorimétrique
- Dosage par étalonnage
- Dosage indirect
- Dosage absorptiométrique

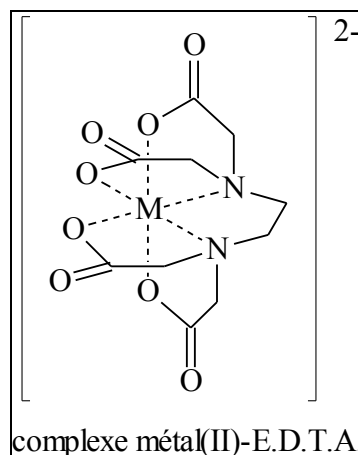
IV.5 Le dosage du calcium dans le ciment est réalisé par volumétrie à l'aide d'une solution d'EDTA.

On prépare une solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique.

IV.5.1 Représenter une molécule d'acide éthylènediaminetétraacétique.

IV.5.2 L'E.D.T.A. complexe les ions métalliques. Ce type de molécule complexante est appelée :

- Piège à ions
- Ligroïne
- Chélate
- Pince chimique

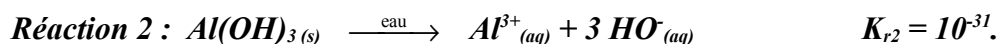
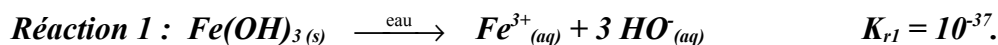


Remarque : Pour des raisons de commodité, on écrit :
 H_4Y pour l'acide E.D.T.A.
 et Y^{4-} pour la forme la plus basique.

Le principal problème posé par ce dosage, est la présence en solution des ions fer(III) et des ions Al(III) qui tous deux forment un complexe stable avec l'EDTA.

Fort heureusement, ces ions sont peu soluble en milieu neutre,

On donne les constantes d'équilibre associées aux réactions ci-dessous :



IV.5.3 Donner l'expression littérale des quotients de réaction associés à ces équations réaction :

$Q_{r1} =$

$Q_{r2} =$

IV.5.4 En déduire la concentration molaire en ion hydroxyde pour la précipitation du fer(III) dans une solution à 0,1 mol/L

Zone de calculs ↘

$[HO^-]_1 = \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}$.

IV.5.5 En déduire la concentration molaire en ion hydroxyde pour la précipitation de l'aluminium(III) dans une solution à 0,1 mol/L.

Zone de calculs ↘

$$[\text{HO}^-]_2 = \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}.$$

IV.5.6 Quelle relation lie $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ en solution aqueuse ?

.....

IV.5.7 Donner le nom attribué à cette relation.

.....

IV.5.8 Rappeler la définition du pH

$\text{pH} = \log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pH} = 10^{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$\text{pH} = 10^{-[\text{H}_3\text{O}^+]}$

IV.5.9 Donner le pH de précipitation pour ces deux solutions

Zone de calculs ↘

$\text{pH}_1 =$
$\text{pH}_2 =$

Pour réaliser le dosage de l'ion calcium, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hélianthine à 10,0 mL de la solution S₁ et on ajoute une solution de soude jusqu'au virage au jaune.

Le mélange est soigneusement filtré, le précipité lavé et les filtrats sont placés dans une fiole jaugée de 250 mL.

Dosage :

20 cm³ de cette solution sont alors dosé avec une solution de sel disodique d'EDTA de concentration 1,0.10⁻² mol.L⁻¹.

Le volume de solution d'EDTA versé à l'équivalence est de 19,45 mL.

On sait que l'EDTA et l'ion calcium réagissent mole à mole,

IV.5.10 Calculer le nombre de moles d'ion Ca²⁺_(aq) contenus dans la solution S₁

Zone de calculs ↘

et donner le % en masse de CaO dans le ciment étudié.

On donne : masse molaire de CaO = 56 g.mol⁻¹.

% en masse de CaO =

IV.6

V. Le plâtre :

Le plâtre serait-il le matériau de construction le plus moderne ?

Certes non, le plâtre est connu depuis la nuit des temps, il était utilisé en Grèce antique ainsi qu'en Egypte. Paris était connu pour son plâtre dès le moyen âge.

Le plâtre est utilisé en tant que liant mais aussi comme matériau de construction. L'utilisation de panneaux de plâtre est en effet un procédé de construction assez récent.

Petite mésaventure chimique.

Le jeune Marcel, fort de son savoir académique mélange dans des proportions stœchiométriques du plâtre acheté chez son fournisseur préféré et de l'eau dans le but de garnir un mur laissé sur le ciment.

Il mélange le tout et surprise : la préparation prend en masse !

Décontenancé, il consulte un voisin, ouvrier plâtrier de son métier qui lui explique que le plâtre est un matériau qui à l'instar du ciment a tendance à prendre en masse très rapidement lorsque la quantité d'eau est insuffisante, il lui explique qu'il faut prévoir 10 à 30 % d'eau en excès selon l'utilisation pour pouvoir travailler le plâtre.

Cela pourrait faire une belle étude cinétique s'exclama le jeune Marcel.

De retour chez lui, le jeune Marcel décide de réaliser une analyse chimique du "solide" qu'il venait de préparer.

Il pèse 1,72 gramme de sa préparation qu'il solubilise dans une solution d'acide chlorhydrique et qu'il dilue dans une fiole jaugée de 1.00 L.

Contrairement au ciment analysé précédemment, il n'y a pas de résidus solide.

Il nomme cette solution S_x

C'est déjà cela, se dit-il, il n'y a pas de silice dans le plâtre.

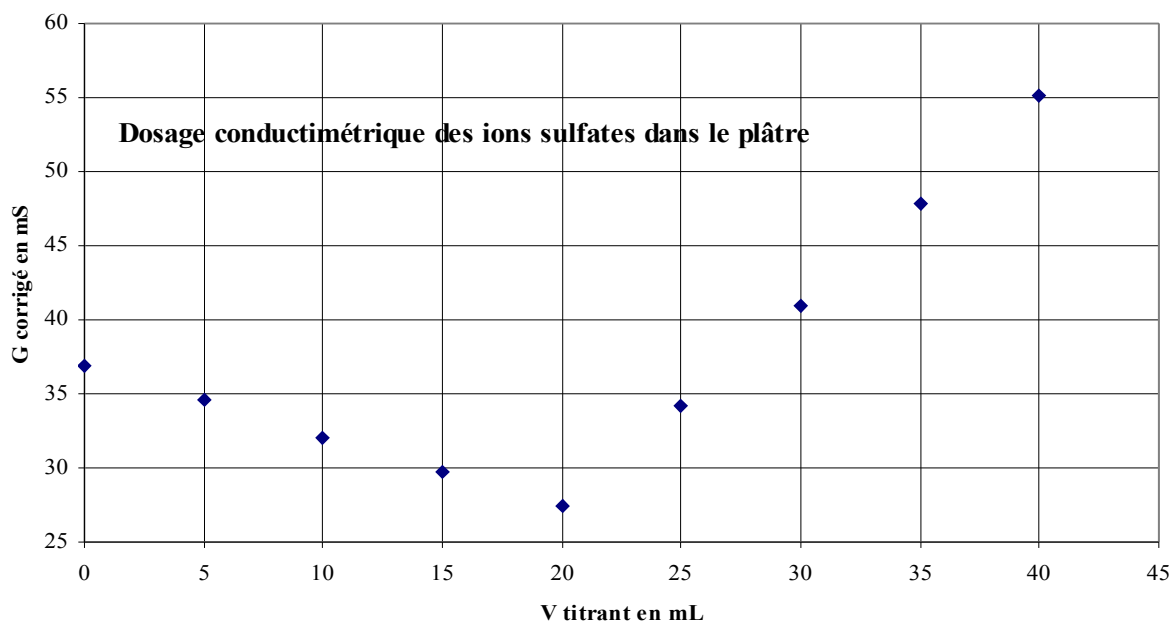
Une certitude se dit Marcel, c'est que dans le plâtre il n'y a que des ions calcium et des ions sulfates.

Sur ce, il se prépare à réaliser une analyse conductimétrique de la solution

Pour ce dosage le titrant est une solution de $BaCl_2$ à 0,010 mol/L et la prise d'essai de S_x est de 20 mL

V.1.1 Ecrire l'équation de réaction associée au dosage





V.1.2 En déduire la concentration molaire en ion SO_4^{2-} de la solution

Zone de calculs ▼

V.1.3 Comment justifier l'allure de la courbe de dosage autour du point équivalent ?

Zone de calculs ▼

Données :

V.1.4 Combien de molécules d'eau (H_2O) sont associées à la formule du composé hydraté

Ion solvaté	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
Conductivité en $\text{mSm}^2\text{mol}^{-1}$	11,9	12,72	7,63	16,0

Zone de calculs ▼

- 0,25
- 0,5
- 1
- 2

Données:

Elément	H	O	S	C
Masse molaire en g/mol	1	16	32	40

V.2

VI. Le verre.

Les grottes ce n'était pas mal tant que l'on ne maîtrisait pas la maçonnerie, mais dès que l'on a su élever des murs de pierre et poser un toit au dessus, l'homme s'est mis à construire des habitations près des lieux qui lui plaisaient et où il se sentait en sécurité. Restait le problème de la lumière, car quitter une grotte pour une grotte même si on l'a construite de ses mains, ce n'est pas une affaire. Bien sur on peut toujours créer des ouvertures dans les murs pour faire entrer la lumière mais le vent, la pluie, la neige et les animaux sauvages s'y engouffrent. Que faire !

Inventer le verre.

Où, quand, comment ? Sans doute quelque marchand en utilisant des blocs de roches pour préparer un feu s'est aperçu que la roche se vitrifiait ou alors un potier qui voulant agrémenter ses poteries en y plaçant des inclusions s'est-il aperçu que les morceaux de roches fondaient lors de la cuisson ?

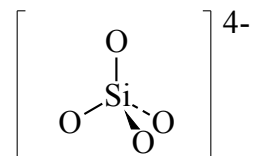
Fabriquer de belles vitres a pris du temps mais quant on voit les vitraux du moyen age, on se dit que cela en valait la peine.

L'origine du verre se retrouve au sein du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. Pour certaines compositions du mélange la température de fusion tombe à moins de 1000°C .

Il est probable que les premiers verres aient été préparés à partir de silicates de sodium, mais ce matériau est quelque peu soluble dans l'eau. L'addition de chaux vive (CaO) a amélioré la tenue chimique du verre, le verre sodocalcique était créé.

La silice forme le "réseau" du verre, elle entre pour environ 75 % en masse dans la composition du verre ordinaire. Dans ce réseau des ions sodium et calcium vont venir s'insérer facilitant la fusion du matériau verre.

On peut considérer la silice comme étant un enchaînement de tétraèdre de SiO_4^{2-} reliés par le sommet. En quelque sorte la silice dont un des représentant est le quartz est un matériau polymère minéral.



Depuis, le verre a beaucoup évolué et le nombre de verres spéciaux ne cesse de croître.

Ce furent les "flint" préparés en utilisant le silex (flint en anglais) comme source de silice, les "crown" ou verres au plomb, les verres borosilicatés à faible coefficient de dilatation.

On trouve aujourd'hui des verres à coefficient de dilatation nulle, des verres photochromiques, des verres électrochromiques et même des verres autonettoyants.

Vu son grand âge, l'idée de ne plus avoir à faire les vitres séduit Mamiline, elle se renseigne sur les nouveaux verres autonettoyants.

Mais auparavant, nous allons tester vos connaissances sur le verre et la chimie du verre.

VI.1.1 Ecrire la bonne formule en face de son nom :

Na₂CO₃,
CaCO₃,
Pb₂O₃,
SiO₂,
Na₂O,
Al₂O₃,
Na₂B₄O₇

Silice	
Calcaire	
Carbonate de sodium	
Minium	
Borax	
Alumine	
Oxyde de sodium	

VI.1.2 Noter dans la grille la formule du composé, choisi parmi ceux de la liste ci-dessous, qui permet d'obtenir l'effet désiré :

Na₂CO₃, CaCO₃, PbO, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, B₂O₃

Oxyde formateur du réseau	
Oxyde modificateur du réseau	
Evite les chocs thermiques	
Améliore les propriétés réfractaires	
Augmente l'indice de réfraction	
Abaisse la température de fusion du verre	

En Haute Normandie, un pôle verrier important s'est développé dans la vallée de la Bresle, il fut créé par des verriers italiens.

VI.1.3 En quel siècle, les verriers italiens se sont-ils installés dans la vallée de la Bresle ?

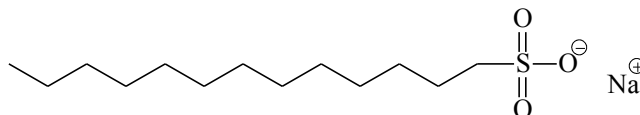
XIII°	
XIV°	
XV°	
XVI°	
XVII°	
XVIII°	
XIX°	
XX°	

Verres autonettoyant

Pour faciliter l'entretien des vitres plusieurs solutions ont été envisagées ; l'une d'entre elles est "l'effet lotus".

Il s'agit de greffer des molécules organiques à longues chaînes carbonées sur le verre pour le rendre hydrophobe.

VI.1.4 Entourer la partie hydrophile et la partie hydrophobe dans la molécule ci-dessous :

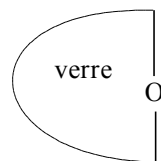


VI.1.5 Quel est le nom du groupe caractéristique $-\text{SO}_3^-$?

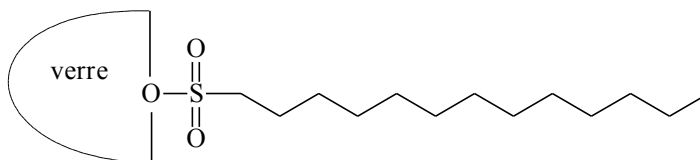
- sulfate
- sulfite
- sulfonate
- thionate

La molécule présentée en 4.1., va être greffée sur du verre :

le verre non traité est du type :



lorsque le verre est greffé, sa surface est modifiée :



VI.1.6 Que se passe-t-il quand les gouttes de pluie touchent le verre dans chaque cas ?

	Verre non traité	Verre traité
La goutte glisse		
La goutte s'accroche au verre		
Un film se forme		
Une couleur bleue apparaît		
Des tâches blanches apparaissent après séchage		

Cocher les bonnes cases

VII. Indispensable à la vie, incontournable pour développer l'habitat, le bien sans doute le plus précieux :

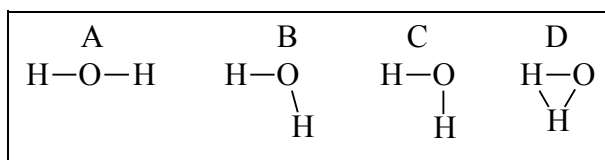
L'eau.

VII.1 La molécule.

VII.1.1 La formule brute de l'eau est :

VII.1.2 Donner en représentation de Lewis la structure d'une molécule d'eau :

Géométrie de la molécule d'eau :



VII.1.3 La géométrie de la molécule d'eau est la structure

VII.1.4 Comment justifie-t-on la géométrie de la molécule d'eau ?

En appliquant : La représentation de Lewis

La théorie de Gillespie

Les règles de Heflerich

La théorie de Brönsted

VII.1.5 Les substances acides réagissent avec l'eau pour former l'ion " $\text{H}_3\text{O}_{\text{aqueux}}^+$ " que l'on nomme :

Ion hydroxyde

Ion oxonium

Ion hydronium

Ion hydroxonium

VII.1.6 Le proton solvaté dans l'eau possède une formule mal définie que l'on note " $\text{H}_3\text{O}_{\text{aqueux}}^+$ " ou encore : $(\text{H}_2\text{O})_n \text{H}_3\text{O}^+$. Quelle en est la cause ?

.....

L'eau potable

Aujourd'hui l'eau de consommation est sévèrement contrôlée, 62 paramètres sont vérifiés avant qu'une eau puisse être qualifiée de potable.

Ces paramètres sont classés en quatre catégories :

Organoleptiques

Physico-chimiques

Toxicologiques

Microbiologiques

VII.1.7 Citer trois paramètres organoleptiques :

.....
.....
.....

Parmi les paramètres physicochimique de l'eau, quelques un sont mesurables ce sont :

le pH,

la dureté totale ou TH ;

le pouvoir tampon KH que l'on nomme aussi alcalinité ou dureté temporaire ;

la salinité qui mesure la quantité totale des ions solubles dans l'eau.

VII.2 Le pH de l'eau potable.

VII.2.1 Quel doit obligatoirement être le pH d'une eau potable ?

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| Egal à 7,0 exactement | <input type="checkbox"/> |
| Compris entre 5,5 et 9,5 | <input type="checkbox"/> |
| Compris entre 6,0 et 9,0 | <input type="checkbox"/> |
| Compris entre 6,5 et 8,5 | <input type="checkbox"/> |

VII.3 La dureté est l'un des paramètres physicochimiques de l'eau :

Les eaux de consommation sont souvent qualifiées par leur dureté.

La dureté de l'eau s'exprime en °TH ou °f (degré français)

VII.3.1 Que signifie l'abréviation TH ?

- Titre hydrologique
- Teneur en hydrogénocarbonate
- Titre hydrotimétrique
- Total hardness

VII.3.2 Le degré français (°f) correspond à :

- 10 mg.L⁻¹ de CaO
- 10 mg.L⁻¹ de CaCO₃
- 1 mg.L⁻¹ de CaCO₃
- 8 mg.L⁻¹ de CaO

VII.3.3 Quelle est la limite supérieure pour pouvoir qualifier une eau douce ?

- 5°f
- 10°f
- 15°f
- 20°f

VII.3.4 L'eau de Normandie est réputée pour être une eau dure. Quel est son titre moyen ?

La dureté de l'eau en Normandie est voisine de °f.

VII.4 Détermination de la dureté d'une eau de consommation.

La détermination de la dureté totale d'une eau s'effectue à l'aide d'une solution titrée de sel disodique de l'acide E.D.T.A. en milieu basique (pH = 10) obtenu par utilisation d'une solution "tampon" appropriée.

La prise d'essai est de 50,0 cm³ d'eau de consommation.

Le titre de la solution de sel disodique de l'acide E.D.T.A. est 0,010 mol.L⁻¹.

La réaction entre l'ion calcium et l'EDTA a lieu mole à mole.

Le volume de solution de solution d'EDTA versé à l'équivalence est de 15,3 cm³.

VII.4.1 Ecrire l'équation de réaction entre l'EDTA et les ions calcium sachant que à pH = 10 l'EDTA est sous sa forme tétrabasique que l'on notera "Y⁴⁻"

..... 

VII.4.2 Calculer la concentration en ions Ca^{2+} de l'eau analysée ainsi que la masse équivalente en CaCO_3 ($M_{\text{CaCO}_3} = 100\text{g/mol}$)

Zone de calculs ↘

$$[\text{Ca}^{2+}] = \dots\dots\dots$$

soit :

$$m_{\text{CaCO}_3} = \dots\dots\dots$$

VII.4.3 Dans quelle catégorie va-t-on classer cette eau ? Dure ou douce ?

.....

VII.5 Le "pouvoir tampon" ou KH

le pouvoir tampon ou KH est aussi appelé dureté temporaire de l'eau, il est bien connu des aquariophiles, c'est lui qui indique au chimiste s'il va être facile ou non de modifier les caractéristiques physicochimiques d'une eau de consommation.

Le pouvoir tampon d'une eau rend compte de sa capacité à conserver une valeur stable de pH lorsque des substances acides ou basiques y sont ajoutées.

Une eau naturelle possédant un KH élevé aura un pH stable.

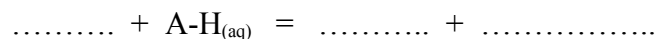
Le KH s'exprime de la même manière que le TH, en degré hydrotimétrique

L'eau distillée a un KH = 0°

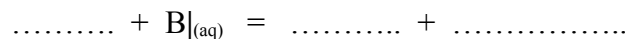
VII.5.1 Quelle espèce chimique habituellement présente dans l'eau naturelle est responsable de ce comportement ,



VII.5.2 Justifier votre choix en complétant l'équation de réaction de l'espèce désignée ci-dessus avec l'acide A-H



VII.5.3 puis avec la base B| .



VII.5.4 Quelle propriété acido-basique de l'espèce chimique choisie est mise en évidence ?

- Le caractère amphotère
- La réversibilité
- Une dismutation
- L'alcalinité
- Le produit ionique

VII.6 Etude d'une eau minérale naturelle pétillante.

"Les plus chanceux établirent leur habitat près de cette source qui leur fournissait en abondance une eau claire et légèrement pétillante."

Le gaz qui s'échappe de la source trouble l'eau de chaux.

Une mesure du pH indique qu'il est voisin de 6,2

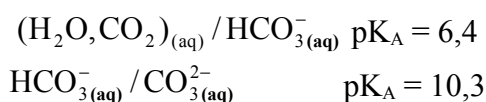
VII.6.1 Mais au fait, pour quelle raison une eau naturelle est pétillante ?

.....

VII.6.2 Quel est le gaz qui s'échappe de cette eau minérale ?

.....

VII.6.3 Compléter le diagramme de prédominance d'espèces acido-basiques en solution en y plaçant les couples suivants :



VII.6.4 Quelles sont les espèces carbonatées existant en solution à pH = 6,2 ?

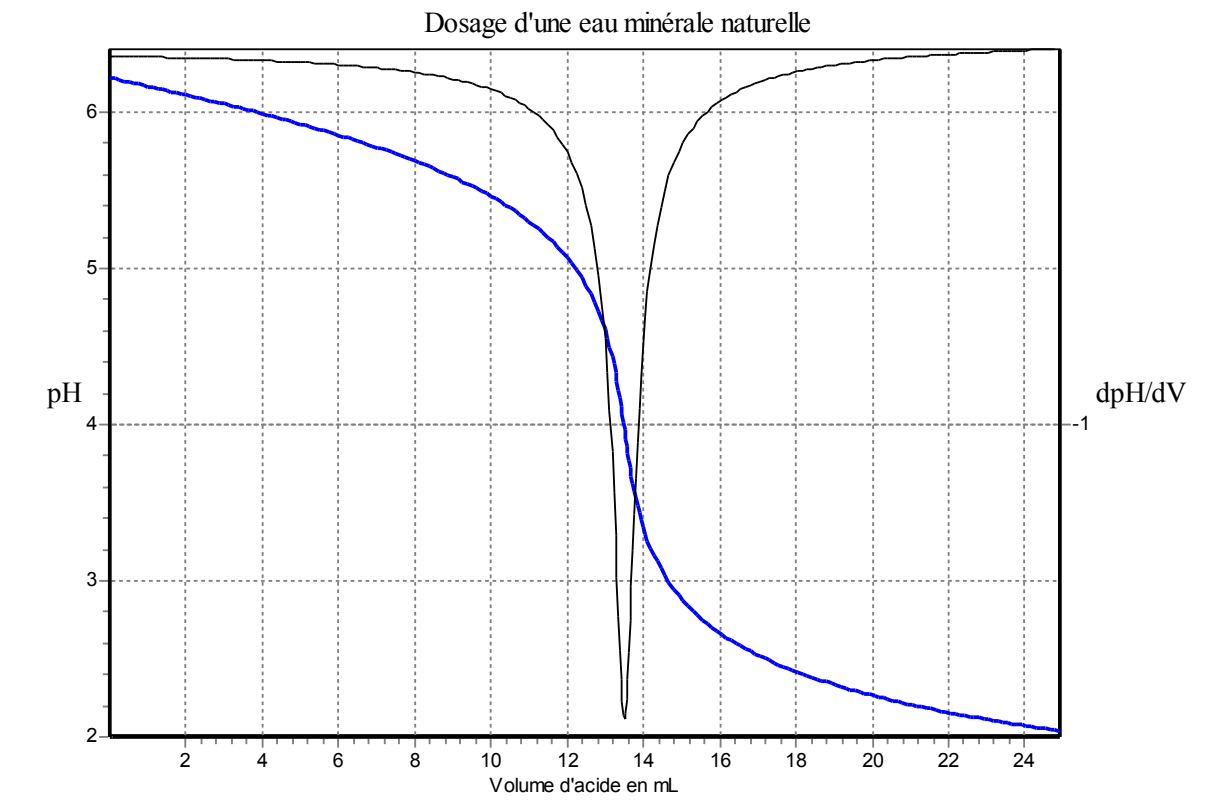
A pH = 6,2 les espèces carbonatées présentes en solution sont : et

VII.6.5

VIII. Le dosage :

On prélève ensuite 100 mL d'eau que l'on dose avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,100 mol/L.

Le dosage est suivi par pH-métrie.



VIII.1.1.a Quelle est l'espèce chimique dosée dans ce dosage ?

.....

VIII.1.1.b Ecrire l'équation de réaction associée au dosage.

..... \longrightarrow

VIII.1.1.c Justifier en quelques mots l'allure de la courbe de titrage.

.....
.....
.....

VIII.1.1.d Pour quelle raison, le minimum de la courbe dérivée correspond il au volume à l'équivalence ?

.....

VIII.1.2 Pour pouvoir réaliser plus rapidement ce dosage, on choisit un indicateur coloré acido-basique.

Liste des indicateurs acido-basiques disponibles :

Indicateur	couleurs et zone de virage		
Hélianthine	rouge	3,1 4,4	orange
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 5,4	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 7,6	bleu
Phénol phtaléine	incolore	8,2 10,0	rose

VIII.1.2.a Quel indicateur allez-vous utiliser ?

.....

VIII.1.2.b Justifier votre choix.

.....

.....

VIII.1.3 Détermination du KH de l'eau :

VIII.1.3.a Quelle est la concentration en ion HCO_3^- de l'eau étudiée :

$1,35 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$13,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$135 \cdot 10^{-3}$ mol/L

VIII.1.3.b calculer la masse d'ion hydrogencarbonate contenue dans un litre d'eau, on l'exprimera en mg/L ou ppm.

($M_{\text{HCO}_3^-} = 69$ g/mol)

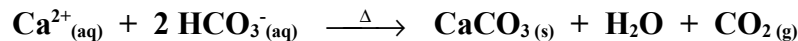
Zone de calculs ▼

VIII.1.3.c "ppm." est l'abréviation de part par million.

Comment justifiez-vous le fait que 1 ppm. correspondent à 1 mg/L ?

.....

le KH s'exprime de la même manière que le TH, en degré hydrotimétrique il correspond à la quantité de CaCO₃ que l'on pourrait obtenir en faisant bouillir l'eau, ce qui donnerait la réaction suivante :



VIII.1.3.d Calculer la masse CaCO₃ que l'on obtiendrait.

(M_{CaCO₃} = 100g/mol)

Zone de calculs ↘

masse CaCO₃ =

VIII.1.3.e Exprimer le KH de cette eau minérale naturelle sachant que 1°f correspond à 10 mg de CaCO₃ par litre d'eau.

.....

La qualité de l'eau est une des préoccupations des services de distribution et les moyens employés pour dépolluer les nappes phréatiques sont parfois surprenant.

VIII.2 Dépollution des eaux par les bactéries dévoreuses de nitrates.

En l'absence de dioxygène, certaines bactéries du genre Pseudomonas ou Azospirillum utilisent pour leurs fonctions respiratoires l'ion nitrate qu'elles transforment en nitrites puis en monoxyde d'azote en protoxyde d'azote et enfin en diazote qui retourne dans l'atmosphère.

Ces mêmes bactéries peuvent, en l'absence d'oxydes d'azote, s'attaquer à d'autres formes oxydées : MnO₂, Fe(OH)₃, SO₄²⁻, CO₂, etc..

Outre l'absence de dioxygène, ces bactéries ont besoin d'un substrat organique qui leur sert de nourriture.

Lorsque les nappes phréatiques sont trop profondes, le carbone organique végétal ne peut atteindre les bactéries et leur action dénitrifiante s'arrête. Pour relancer leur action, l'injection d'éthanol dans la nappe phréatique a été couronnée de succès, toutefois il n'est pas envisageable de généraliser une telle technique.

VIII.2.1 Quelle est la partie de la bactérie qui assure la transformation de l'ion nitrate ?

- La mitochondrie
- Le lysosome
- Le mésosome
- Un enzyme

VIII.2.2 Donner la formule brute des molécules et ions suivants :

- Ion nitrate
- Ion nitrite
- Monoxyde d'azote
- Protoxyde d'azote

VIII.2.3 Ecrire les demi-équations redox correspondant aux transformations suivantes :

Ion nitrate \longrightarrow ion nitrite

Ion nitrite \longrightarrow monoxyde d'azote

Monoxyde d'azote \longrightarrow protoxyde d'azote

Protoxyde d'azote \longrightarrow diazote.

VIII.2.4 *Enigme.*

Le propriétaire d'un puits dont l'eau a une teneur en ion nitrate voisine de 10 mg/L décide de remplacer le tuyau de pompage en fer rendu inopérant par la corrosion. Une fois le tuyau rouillé remplacé par un tuyau en PVC de qualité alimentaire, le taux de nitrate augmente dans le puits pour atteindre 100mg/L rendant l'eau non potable.

Trouvez la solution de cette énigme. Donnez votre réponse ci-dessous.

.....

.....

.....

.....

.....

VIII.2.5 Quelle est la norme européenne de "potabilité" d'une eau pour la teneur en ions nitrate ?

- 150 mg/L
- 100 mg/L
- 80 mg/L
- 50 mg/L
- 15 mg/L

IX.

X. Et pour la peinture, que préférez-vous ?

Vinyl, acrylique ou alkyde ?

Mais d'abord qu'appelle-t-on peinture ?

Une peinture est un mélange liquide de pigment et de liant ou "colle".

Le rôle du liant est de maintenir les pigments dispersés sur le support que l'on a peint.

Les peintures modernes font appel à des macromolécules ou polymères.

Les plus couramment utilisés sont les liants acryliques, vinyliques et alkydes.

Ces peintures ont la propriété d'être sèches au toucher en quelques minutes et d'utiliser (en général) l'eau comme solvant.

Les liants vinyliques et acryliques sont des polymères thermoplastiques alors que les liants alkydes sont des polymères thermodurcissables.

X.1 Que signifie le terme "thermoplastique" ?

Plastique isolant thermique

Déformable à chaud

Matière à l'aspect chaleureux

Qui fond à la chaleur

X.2 Les polymères thermodurcissables sont réticulés, que signifie le terme "réticulé" ?

Présente un retrait lors du durcissement

Forme une structure tridimensionnelle

Les chaînes carbonées du polymère sont reliées entre elles

La matière ressemble à un filet.

X.3 *Les liants acryliques sont préparés en réalisant une émulsion de petits polymères formés avec des dérivés (principalement des esters) de l'acide acrylique ou acide propénoïque.*

X.3.1 Combien d'atomes de carbone contient cet acide :

.....

X.3.2 Quel groupe caractéristique correspond à l'appellation "ène"

.....

X.3.3 Pour quelle raison le mot "ène" n'est-il pas précédé de son indice de position ?

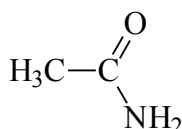
.....

X.3.4 Ecrire le nom " acide propénoïque" en lui ajoutant l'indice de position.

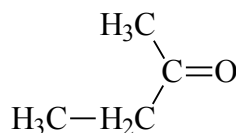
.....

**Parmi les molécules ci-dessous, on trouve les groupes caractéristiques suivants :
un acide carboxylique, un ester, un amide, un nitrile, une cétone, un alcool.**

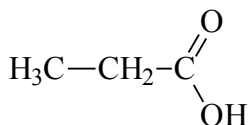
X.3.5 Inscrivez le nom du groupe caractéristique correspondant en dessous de la molécule.



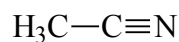
A :
.....



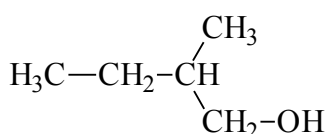
B :
.....



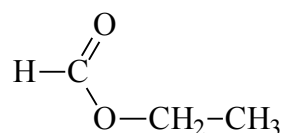
C :
.....



D :
.....



E :
.....



F :
.....

X.4 Les liants vinyliques sont préparés par polymérisation de dérivés "d'alcool vinylique" ou plus précisément d'éthanoate de vinyle.

X.4.1 Quelle matière plastique commune à base de vinyle répond au nom de PVC ?

Polyvinyle de carbone

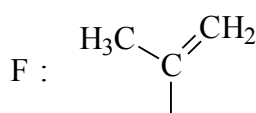
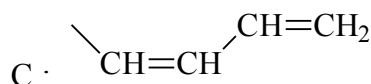
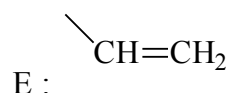
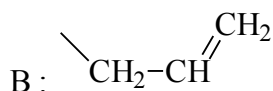
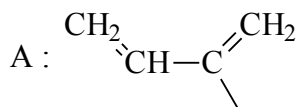
Polyvinyle de chrome

Chlorure de polyvinyle

Carbure de polyvinyle

X.4.2

XI. A quelle structure correspond le nom vinyle :



Le groupe vinyle est la structure

.....

XI.1.1 La réaction de polymérisation utilisée pour fabriquer le liant vinyle et le liant acrylique est une réaction de :

Polyélimination

Polyaddition

Polycondensation

Polysubstitution

XI.2 Les alkydes :

Le terme alkyde est un néologisme provenant de la fusion des mots alcool et acide.

XI.2.1 Quel est le groupe caractéristique formé par la réaction d'un acide et d'un alcool ?

Un éther oxyde

Un uréthane

Un ester

Un hydrate

Les alkydes sont une famille de composés issus de la réaction entre le glycérol et l'acide orthophthalique ; Le glycérol est le propan-1,2,3-triol.

XI.2.2 Représenter la formule semi développée d'une molécule de glycérol.

XI.2.3 A quelles classes appartiennent les fonctions alcool du glycérol ?
Indiquer celles-ci sur le schéma que vous allez faire ci-dessous.

Une des premières sources de glycérol est l'hydrolyse basique des huiles et des graisses.

XI.2.4 Sous quel nom connaît-on les molécules, constituant principal, des huiles et de graisses ?

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| Ester adipique | <input type="checkbox"/> |
| Glycéride | <input type="checkbox"/> |
| Triglycéride | <input type="checkbox"/> |
| Adipoate de glycérol | <input type="checkbox"/> |

XI.2.5 Quel nom donne-t-on à la réaction d'hydrolyse basique des huiles et des graisses :

Le nom de cette réaction est

Le glycérol est en fait un sous-produit de cette réaction, valorisé depuis sa découverte par Scheele en 1779.

XI.2.6 Quel est le produit préparé par la réaction d'hydrolyse basique des huiles et des graisses ?

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| L'eau de Javel | <input type="checkbox"/> |
| L'acide adipique | <input type="checkbox"/> |
| La savon | <input type="checkbox"/> |
| L'esprit de sel | <input type="checkbox"/> |
| L'acide muriatique | <input type="checkbox"/> |

Aujourd'hui, la demande mondiale en glycérol dépasse la production par réaction d'hydrolyse basique des huiles et des graisses. Aussi en prépare-t-on en pétrochimie.

XI.2.7 Quelle molécule issue de la chimie du pétrole sert de base aux différentes synthèses du glycérol ?

- Le propane
- Le butane
- Le propène
- Le but-2-ène

La synthèse pétrochimique du glycérol inclut la formation d'une fonction "époxyde"

XI.2.8 Représenter un groupe caractéristique (ou fonction) époxyde dans le cadre ci-dessous

Lors de la réaction du glycérol avec l'acide orthophtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique) toutes les fonction alcool ne réagissent pas immédiatement.

XI.2.9 Dans la réaction entre un acide carboxylique et un alcool, indiquer le rendement de la réaction en fonction de la classe d'alcool **en entourant** la bonne réponse.

Alcool primaire	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Alcool secondaire	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Alcool tertiaire	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%

Les liants ou résines alkydes étaient utilisées pour les peintures automobiles, le durcissement de la peinture était assuré à l'aide de lampes infrarouge donnant une température voisine de 250°C.

XI.2.10 Pour quelle raison chauffait-on la peinture ?

- Pour évaporer le solvant
- Pour sécher la peinture
- Pour assurer la réticulation de la résine

FIN

Pour faire adhérer la peinture

