

Olympiades et études scientifiques : une curiosité instructive

A. Pacault *

De la mémoire des acquisitions scolaires et de l'importance des langages scientifiques

"Quand nous sortons des écoles, nous avons à oublier beaucoup de choses frivoles qu'on nous a apprises, à apprendre des choses utiles, qu'on croit nous avoir enseignées, et à étudier les plus nécessaires sur lesquelles on n'a pas songé à nous donner des leçons".

Condillac (1715-1780), Cours d'études écrit pour le prince de Parme.

Au début du mois de décembre 1988, j'ai demandé aux 45 étudiants de la première année de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, par conséquent sélectionnés par concours, de répondre aux questions des Olympiades nationales de la chimie 1988 dont on sait qu'elles sont choisies dans les programmes du baccalauréat (annexe I).

A la lecture des copies, je peux exclure l'éventualité d'un refus de répondre qui aurait mené à des copies blanches. Ces étudiants sont en effet coopératifs et je leur ai expliqué que, ce faisant, ils m'aidaient dans mes réflexions didactiques sans se pénaliser, puisque cet exercice n'intervenait pas dans leurs notes. On peut donc exclure une quelconque mauvaise volonté de participation.

Les résultats sont les suivants :

Les notes sur 100 s'échelonnent régulièrement de 15 à 65 sans pics significatifs (1). Résultat étrange qui échappe à mon interprétation.

29 % des copies ont la moyenne, la plus forte note étant 65 (13/20).

49 % des copies ont une note comprise entre 6/20 et 10/20.

22 % des copies ont une note inférieure à 6/20.

Ces mauvais résultats font apparaître les généralités suivantes :

1) Lecture inattentive des questions dont beaucoup contenaient les réponses.

2) Ignorance du langage chimique, en particulier de la valence d'éléments souvent rencontrés et de l'écriture convenable d'une équation chimique.

3) Méconnaissance des substances les plus courantes : calcaire, chaux... H_2S .

4) Inattention aux ordres de grandeur.

5) Absence de connaissances d'histoire des sciences : seul Kekulé est cité à propos du benzène.

Par ailleurs, il est impossible de corrélérer des connaissances élémentaires de chimie (olympiades) aux résultats d'un concours d'entrée, et encore moins aux connaissances acquises en 1^{re} année qui conditionnent le classement de fin d'année (annexe II).

Ces constatations n'étonneront pas un enseignant et, bien qu'unique, cette expérience ne fait que corroborer ce que révèle l'observation pédagogique. On peut évidemment faire remarquer que les candidats aux olympiades sont motivés par la chimie et suivent une préparation adaptée à l'épreuve, alors que les reçus aux ENSC ne sont pas nécessairement prédisposés à la chimie. Il n'en demeure pas moins que les étudiants en cause sont sélectionnés (annexe II), donc considérés parmi les meilleurs après deux ans d'études, au moins, après le baccalauréat, et que

(1) On peut, naturellement, faire apparaître un léger moutonnement de l'histogramme si les abscisses sont prises de 0 à 20 et non plus de 0 à 100, mais le résultat signalé subsiste.

* Centre de Recherches Paul Pascal, CNRS, avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac.

les questions posées relèvent plus d'une culture scientifique générale que d'une connaissance spécialisée.

Les résultats de cette expérience me semblent donc davantage imputables à l'enseignement qu'aux enseignants.

Les sciences de l'éducation, la didactique ont largement débattu de cette relation enseignant-enseigné qui remonte à la nuit des temps (1).

L'évidente constatation que la somme des connaissances est désormais très au-delà de la capacité d'absorption de l'homme devrait conduire à une rupture des méthodes d'enseignement traditionnelles. Or, on assiste au contraire, depuis des années, à une augmentation du nombre d'heures de cours et de présence devant un récitant, aux dépens du temps consacré à la réflexion personnelle de l'étudiant.

Le développement des sciences conduit à un savoir parcellisé, vite absorbé et aussitôt oublié, parce que non structuré. Cette remarque ne semble pas propre aux sciences (2).

La première révision de notre enseignement devrait porter sur l'apprentissage des langages des sciences dans lesquels l'histoire est présente, l'épistémologie sous-jacente. Nanti de ce bagage, l'étudiant pourrait lire les ouvrages correspondant à la formation qu'il souhaite acquérir, ses maîtres intervenant de moins en moins au cours de sa progression. Ainsi le nombre d'heures de cours devrait diminuer régulièrement au cours de la scolarité pour s'annuler au DEA (3). Le travail personnel serait évalué par de petits mémoires et des exposés : de récitant, l'enseignant deviendrait conseil.

J'interromps ce propos qui n'a rien d'original puisque depuis longtemps d'autres l'ont dit, mais j'ai le sentiment que les responsables de programme et les enseignants ne les ont pas écoutés à moins qu'ils ne les connaissent pas.

Écoutons Lavoisier (4) :

"...J'ai mieux senti que je ne l'avais encore fait jusqu'alors, l'évidence des principes qui ont été posés par l'abbé de Condillac dans sa *logique* et dans quelques autres de ses ouvrages. Il y établit que nous ne pensons qu'avec le secours des mots ; que les lan-

gues sont de véritables méthodes analytiques ; que l'algèbre la plus simple, la plus exacte et la mieux adaptée à son objet de toutes les manières de s'énoncer, est à la fois une langue et une méthode analytique ; enfin, que l'art de raisonner se réduit à une langue bien faite. Et en effet, tandis que je croyais ne m'occuper que de nomenclature, tandis que je n'avais pour objet que de perfectionner le langage de la chimie, mon ouvrage s'est transformé insensiblement entre mes mains, sans qu'il m'ait été possible de m'en défendre, en un traité élémentaire de chimie".

La chimie avec son merveilleux langage (5), à la fois alphabétique et idéographique, a construit des millions de nouvelles molécules sans le secours des mathématiques, à l'exception de la géométrie et de l'arithmétique de la maternelle. La biologie moléculaire construit depuis un demi-siècle un langage qui lui a donné le succès que l'on connaît. Le lexicographe I. Benveniste (6) insiste :

"La constitution d'une terminologie propre marque dans toute science l'avènement ou le développement d'une conceptualisation nouvelle, et par là elle signale un moment décisif de son histoire. On pourrait même dire que l'histoire propre d'une science se résume en celle de ses termes propres. Une science ne commence d'exister ou ne peut s'imposer que dans la mesure où elle fait exister et où elle impose ses concepts dans leur dénomination. Elle n'a pas d'autre moyen d'établir sa légitimité que de spécifier, en le dénommant, son objet, celui-ci pouvant être un ordre de phénomènes, un domaine nouveau ou un mode nouveau de relation entre certaines données. L'outillage mental consiste d'abord en un inventaire de termes qui recensent, configurent ou analysent la réalité. Dénommer, c'est-à-dire créer un concept, est l'opération en même temps première et dernière d'une science. Nous tenons donc l'apparition ou la transformation des termes essentiels d'une science pour des événements majeurs de son évolution. Tous les trajets de la pensée sont jalonnés de ces termes qui retracent des progrès décisifs et qui, incorporés à la science, y suscitent à leur tour de nouveaux concepts. C'est que, étant par nature des inventions, ils stimulent l'inventivité".

On note bien que, contrairement à une idée souvent exprimée et en tout cas implicitement admise, le langage mathématique n'est pas l'unique langage des sciences. Cette croyance a engendré des programmes en grande partie responsables de l'échec scolaire.

Je souhaite que cet éclairage sur l'importance des langages scientifiques aide l'Université à ne pas rester une fabrique "d'instruits incultes".

(5) Malrieu, L'Actualité Chimique.

(6) Benveniste, Age de la science, janvier-mars 1969, p. 3.

(1) A. Giordan, G. de Vecchi, *Les origines du savoir*, Delachaux et Niestlé, 1987.

(2) Que dit Hubert Dalle, directeur de l'École Nationale de la Magistrature : "Pour résumer, je dirai que les futurs magistrats sont d'un niveau de connaissance supérieur à celui de leurs aînés mais que ces connaissances ne sont pas structurées. Il faut donc qu'ils puissent se constituer une culture qui leur permette de comprendre les grandes évolutions de la société, des entreprises, des familles" (Sud-Ouest, 6 juin 1990).

(3) Diplôme d'études approfondies.

(4) Lavoisier, *Introduction au traité élémentaire de chimie*, 1789.

ANNEXE I

Olympiades nationales de la chimie 1988
(Voir les réponses à la fin de l'annexe I)

Questions

Données numériques nécessaires

H = 1 g. mol ⁻¹	Cl = 35,5 g. mol ⁻¹
N = 14 g. mol ⁻¹	CaCO ₃ = 100 g. mol ⁻¹
O = 16 g. mol ⁻¹	μ (calcaire) = 2 g. cm ⁻³
C = 12 g. mol ⁻¹	

I - Demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau

La demande chimique en oxygène d'une eau (DCO) est la masse de dioxygène exprimée en mg.l^{-1} nécessaire à l'oxydation des réducteurs présents dans un litre de cette eau.

Une eau industrielle contient comme seul réducteur de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à la concentration de $0,024 \text{ mol/l}$.

- Ecrire l'équation de l'oxydation de cet acide en dioxyde de carbone par le dioxygène (2 points).
- Calculer alors la DCO de cette eau industrielle (3 points).

II - Pot d'échappement catalytique

En 1970 une étude a montré que les véhicules américains rejetaient, par mile parcouru, environ 90 g de monoxyde de carbone, 9 g d'hydrocarbure C_xH_y imbrûlé et 4 g d'oxydes d'azote. L'utilisation de pots d'échappement catalytiques a permis de réduire ces chiffres à, respectivement, 3,4 g, 0,41 g et 1 g.

- Le pot d'échappement catalyse-t-il des réactions (1 point) :
 - d'oxydation ?
 - de réduction ?
 - acidobasiques ?
- Pourquoi les gaz d'échappement doivent-ils encore contenir du dioxygène avant la traversée du "pot catalytique" ? (1 point)
- Sous quelle forme l'élément plomb est-il présent dans "l'essence au plomb" ? (1 point)
- Quel est son rôle (1 point)
- Pour quelle raison l'utilisation d'essence au plomb est-elle incompatible avec celle d'un "pot catalytique" (1 point)

III - Pluies acides

Le gaz naturel contient du sulfure d'hydrogène qui, par combustion, donne du dioxyde de soufre. L'oxydation du dioxyde par le dioxygène de l'air en présence d'eau conduit à l'acide sulfurique. C'est là une des causes de l'acidité des pluies.

- Ecrire l'équation de passage du sulfure d'hydrogène au dioxyde de soufre (1 point).
- Ecrire l'équation de la réaction conduisant alors à l'acide sulfurique (1 point).

IV - Prix Nobel

Un chercheur français a reçu le prix Nobel de chimie en 1987.

- Quel est son nom ? (2 points)
- Quels travaux lui ont valu de mériter ce prix (1 point) :
 - reconnaissance moléculaire,
 - nouveaux matériaux supraconducteurs,
 - synthèse des enzymes.
- Alfred Nobel (1833-1896) était-il ? (1 point)
 - un homme de lettre,
 - un industriel,
 - un homme politique.Quels travaux l'ont rendu célèbre ? (1 point)

V - Explosifs et explosions

Une réaction chimique explosive est caractérisée par un dégagement important d'énergie dans un temps très court se traduisant dans la plupart des cas par un dégagement important de gaz à haute température.

La connaissance des réactions explosives présente un grand intérêt pour

l'industrie chimique :

– dans la plupart des cas, on cherche à éviter les explosions *accidentelles*, telles que celle qui détruisit une usine anglaise, il y a quelques années, après l'inflammation d'un nuage de cyclohexane dans l'air,

– dans certains cas, on vise au contraire à provoquer de telles réactions explosives au moment voulu, dans des conditions de sécurité maximale, par exemple :

- soit pour l'abattage de matériaux dans les mines et carrières, et l'on utilise ainsi chaque année en France plus de 40 000 tonnes d'*explosifs*,
- soit pour l'obtention de gerbes de colorations particulièrement vives dans les *feux d'artifice*, industrie très florissante en France comme en Chine.

Pour quelle raison les réactions explosives qui font intervenir des solides et des gaz sont-elles le plus souvent celles d'un oxydant (comburant) sur un réducteur (combustible) ? (1 point).

Les exemples suivants permettent d'illustrer cette question.

- Quels sont les produits de l'oxydation complète ou partielle du *méthane* par l'oxygène ?
 - complète (1 point),
 - partielle (1 point).

Ces réactions se produisent sous forme d'une combustion normale dans un réchaud alimenté au gaz naturel ; elles prennent parfois un caractère tragiquement explosif dans les mines de charbon :

Comment appelle-t-on alors cet accident ? (1 point).

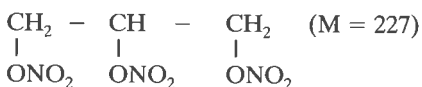
- Le nitrate d'ammonium* est utilisé par grands tonnages dans les engrais. Le fioul domestique, dont la formule générale est $(-\text{CH}_2)_n$, est utilisé dans l'alimentation des chaudières de chauffage.

Leur mélange intime est un explosif couramment employé dans les carrières (nitrate-fioul).

Equilibrer l'équation correspondante d'oxydo-réduction (en supposant que l'azote élémentaire produit n'est pas oxydé et qu'il se forme du CO_2) (1 point).

Quel est le pourcentage (en masse) de fioul dans le mélange stoechiométrique ? (0,5 point).

- La nitroglycérine* est une molécule par elle-même explosive, à la base des dynamites ; sa formule est la suivante :



En quoi l'examen de la formule de cette molécule permet-elle de prévoir qu'elle est explosive ? (1 point).

L'équation de la réaction de décomposition complète est :



L'énergie dégagée par l'explosion de 1 kg de nitroglycérine est de 7 315 kJ ; sachant que la durée de cette explosion est de l'ordre de 1 milliseconde, quelle est la puissance dégagée ? (1 point).

VI - Problèmes de jardinage

Le propriétaire d'une maison à la campagne (avec terrasse et pelouse) a été confronté à un certain nombre de problèmes d'entretien, indépendants les uns des autres, qui vous sont exposés ci-dessous, et que vous allez peut-être l'aider à résoudre :

Problème A :

La terrasse, d'une surface de 50 m^2 , recouverte de dalles de calcaire (épaisseur 3 cm), s'est peu à peu encrassée.

Séduit par la publicité, le propriétaire a acheté un "nettoyeur sous pression", qui a nettement amélioré l'état des lieux, mais a laissé subsister des taches récalcitrantes, manifestement incrustées dans le revêtement.

- La première solution lui a alors semblé d'abandonner la mécanique et d'avoir recours à la chimie, en attaquant le calcaire par l'acide chlorhydrique : les impuretés, détachées, seront ensuite entraînées au jet d'eau en

même temps que les produits de la réaction.

Une question s'est alors posée : quelle sera l'usure de la terrasse à chaque nettoyage ?

A-I-1) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le calcaire (2 points).

A-I-2) L'acide, acheté dans le rayon "droguerie" d'une grande surface a une concentration $c = 10 \text{ mol.l}^{-1}$: si 1 litre de cette solution est introduit dans un seau contenant 9 litres d'eau, quel est le pH de la solution obtenue ? (1 point).

A-I-3) Dix seaux ayant été nécessaires, quelle est la quantité de carbonate de calcium détruite, en admettant que la réaction envisagée en A-I-1 soit la seule qui se produise ? (2 points).

A-I-4) En admettant que l'attaque a été uniformément répartie sur toute la surface de la terrasse, de combien son épaisseur a-t-elle diminué ? (3 points).

A-I-5) Les produits résultant de l'attaque du calcaire par l'acide sont-ils polluants ? (1 point).

A-I-6) Au lieu d'acide chlorhydrique, il aurait été possible d'utiliser un produit disponible au rayon "condiments" de la même grande surface.

A-I-6) a - Lequel ? (1 point)

A-I-6) b - Pourquoi cette solution n'a-t-elle pas été envisagée ? (1 point).

A-II- Le résultat n'étant pas encore parfaitement satisfaisant, l'hypothèse de la présence de matières organiques résistant à l'acide chlorhydrique a été envisagée : un essai a été réalisé avec de l'eau de Javel : la pierre a retrouvé son état initial... après utilisation de 10 litres (préparés à partir de "berlingots") d'une solution à 12° chlorométrique.

A-II-1) Par quel type de réaction l'eau de Javel est-elle susceptible de détruire les substances organiques ? (1 point)

A-II-2) Pour quelle raison le fabricant conseille-t-il d'utiliser la solution dans les 6 mois qui suivent sa fabrication ? (1 point)

A-II-3) Puisque les 2 solutions utilisées (acide chlorhydrique et eau de Javel), complémentaires, permettent d'obtenir un nettoyage parfait, expliquer pourquoi il est dangereux d'envisager, lors d'un prochain nettoyage, leur utilisation simultanée ? (2 points)

Problème B :

La terrasse ayant retrouvé l'éclat du neuf, il a fallu s'intéresser à la pelouse adjacente, envahie par les mousses . du sulfate de fer (II) - vendu sous le nom de sulfate de fer neige - a été répandu à la volée sur la pelouse, conformément aux instructions des manuels de jardinage.

B-1- Si le résultat sur la mousse a été satisfaisant, des taches brun-rouge sont hélas apparues sur la belle terrasse, manifestement là où quelques cristaux de sulfate de fer (II) y avaient atterri :
Que s'est-il passé ? (1 point)

B-2- Se souvenant que l'eau de Javel permettait de faire disparaître un certain nombre de taches colorées sur le linge, notre apprenti-jardinier a mis une nouvelle fois tous ses espoirs dans ce produit : qu'en pensez-vous ? (2 points)

Problème C :

Les mousses se développant sur les terres argileuses, les manuels de jardinage recommandent d'y incorporer de la chaux.

C-1- Le sac de chaux porte la mention "chaux vive broyée".
Qu'appelle-t-on "chaux vive" ? (1 point)

C-2- Que se passe-t-il lorsqu'elle est mise au contact de l'eau ? (1 point)

C-3- Quel est l'intérêt de l'incorporer aux terres argileuses ? (1 point)

C-4-a- Le sac de chaux porte également la mention "fours à chaux de..." : à partir de quel produit naturel la chaux est-elle préparée ? (1 point)

C-4-b- Pourquoi dans un four ? (1 point)

C-4-c- Quelles réactions sont susceptibles de se produire si la chaux vive est abandonnée longtemps au contact de l'atmosphère ? (2 points)

VII - Atteinte à la couche d'ozone

Treize groupes industriels spécialisés dans la chimie sont parvenus le 4 janvier 1988 à se mettre d'accord pour mener en commun un programme d'étude sur les produits qui pourraient remplacer les CFC (chlorofluorocarbones) soupçonnés de détruire l'ozone stratosphérique.

1) La formule de l'ozone a été obtenue historiquement par Soret (de 1865 à 1870).

Traitant un volume v d'oxygène contenant un peu d'ozone par un excès d'essence de cannelle, Soret obtenait une diminution de volume v' (à la même pression et à la même température).

Le même volume v du gaz de départ, chauffé à 250 °C, puis ramené à ses conditions initiales de température et de pression, augmentait de $v/2$.

Interpréter ces expériences et montrer qu'elles sont en accord avec la formule O_3 de l'ozone, si l'on admet la fixation totale et sélective de l'ozone par l'essence de cannelle (3 points).

2) Citer deux utilisations courantes des CFC aujourd'hui (2 points).

3) Sous l'action de la lumière les molécules de CFC libèrent les entités chimiques Cl^\bullet qui initient la destruction de l'ozone.

a) Comment appelle-t-on des entités chimiques telles que Cl^\bullet , CH_3^\bullet , ClO^\bullet ? (1 point).

b) Comment appelle-t-on une réaction initiée par la lumière ? (1 point).

VIII - Environnement

1) Dans la nouvelle réglementation européenne, les étiquettes des produits chimiques portent des symboles de sécurité : textes et pictogrammes. Vous savez ce qu'est une substance combustible, mais savez-vous ce qu'est une substance comburante ? (2 points)

2) Le DDT est un insecticide désormais interdit pour des usages agricoles dans les pays de la Communauté Européenne. Il reste néanmoins préconisé par l'OMS (institution spécialisée de l'Organisation des Nations Unies) pour lutter contre les vecteurs de maladies parasitaires (3 points).

Que signifie l'abréviation OMS ?

Quelle maladie a été efficacement combattue par le DDT ?

A-t-on commencé à l'utiliser vers 1885, 1940 ou 1972 ?

3) "Derrière eux une odeur de pommes ! A Tours quatre bus marchent à l'alcool".

Dans un article de journal, on signale la mise en circulation d'autobus qui fonctionnent à l'éthanol. Le journaliste précise : "avec l'alcool, pas de rejets de plomb, ni de gaz carbonique. Pas de vapeurs d'alcool non plus. Juste un peu d'anhydride de carbone qui sent la pomme".

Relevez trois erreurs dans ce commentaire (3 points).

4) De nombreux plastiques sont employés pour la sécurité de l'homme et la protection des denrées et de l'environnement. Parmi ceux-ci on peut citer :

1 - Le polychlorure de vinyle (PVC)
Imperméable aux odeurs et aux saveurs (protection organoleptique), peu fragile, extrudable en grande longueur, de prix modéré.

2 - Le polyéthylène haute densité (PEHD).
Insensible à la corrosion, résistant bien à la flexion et aux chocs, extrudable en grande longueur, de prix modéré.

3 - La polytétrafluoréthylène (PTFE).
Insensible à la plupart des agressions chimiques.

- 4 - Le polycarbonate (PC).
Transparent, résistant aux chocs les plus violents.
- 5 - Les aramides.
Donnant des fibres textiles à très haute ténacité, supérieure à celle de l'acier.

Pour les applications suivantes retrouver le plastique le plus utilisé et reporter le nom ou le numéro de celui-ci en face de chaque cas (5 points).

- A) Vitres pare-balle
B) Installations d'épuration de gaz corrosifs
C) Tuyaux d'adduction d'eau
D) Gilets pare-balles
E) Tuyaux d'adduction de gaz de ville

IX - Un peu d'histoire de la chimie

1) Quelles associations vous paraissent-elles correctes entre les éléments de ces deux colonnes ? (5 points)

- | | |
|---------------------------|----------------|
| a - Lavoisier (1743-1794) | 1 - chlore |
| b - Scheele (1742-1786) | 2 - acétylène |
| c - Wöhler (1800-1882) | 3 - benzène |
| d - Berthelot (1827-1907) | 4 - colorants |
| e - Kékulé (1829-1896) | 5 - DDT |
| f - Muller (1899-1965) | 6 - oxygène |
| g - Perkin (1838-1907) | 7 - corps gras |
| h - Baekeland (1863-1944) | 8 - urée |
| i - Héroult (1863-1914) | 9 - polymères |
| j - Chevreul (1786-1889) | 10 - aluminium |

2) En 1987, un chercheur français figurait parmi les prix Nobel de chimie. Ce n'était plus arrivé depuis 1935.

Pour quels travaux, chacun des chimistes, Grignard et Sabatier, a-t-il partagé ce prix avec l'autre, en 1912 ? On écrira l'initiale du nom, G ou S, devant la ligne qui convient (2 points) :

- la structure d'une protéine qui prévient le diabète,
- la radioactivité artificielle,
- des intermédiaires de synthèse qui portent son nom,
- la séparation du fluor,
- la catalyse de réactions d'hydrogénation par des métaux finement divisés,
- la synthèse de l'ammoniac ?

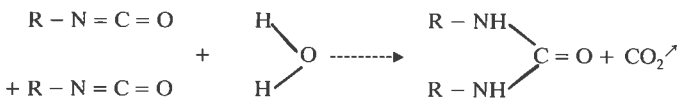
X - Les mousses de polyuréthanes

Les mousses de polyuréthanes constituent des coussinages, des isolants thermiques et acoustiques, des garnitures antichoc. Elles reposent sur la chimie complexe des isocyanates (fonction $-N = C = O$) dont les deux principales réactions sont :

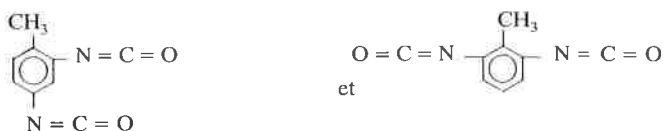
- avec les alcools : formation de liaisons uréthanes



- avec l'eau : réticulation accompagnée de dégagement de dioxyde de carbone servant à l'expansion



Un des isocyanates les plus utilisés est le TDI (toluène diisocyanate), mélange de 2 isomères de masse molaire 174 g/mol.



Une mousse souple à la formulation simplifiée suivante :

<i>Composants</i>	<i>Masses</i>
- Polyéthertriol (polymère à 3 fonctions alcool par macromolécule) de masse molaire 3 000 g. mol ⁻¹	800 g
- Polyétherdiol (polymère à 2 fonctions alcool. mol ⁻¹ par macromolécule) de masse molaire 2 000 g. mol ⁻¹	200 g
- Eau	36 g
- Adjuvants non réactifs divers	4 g
- TDI	<u>x</u>

Calculer :

- 1) La quantité de matière (en moles) de groupements OH contenus dans 1 kg de polyéthertriol (2 points).
- 2) La quantité de matière (en moles) de groupements OH contenus dans 1 kg de polyétherdiol (2 points).
- 3) La masse de TDI réagissant avec 1 fonction alcool (2 points).
- 4) La masse de TDI réagissant avec 18 g d'eau (2 points).
- 5) La masse de TDI x de la formulation (2 points).
- 6) Le volume de CO₂ dégagé (dans les conditions normales de température et de pression) (2 points).
- 7) La masse volumique apparente de la mousse en négligeant le volume des constituants solides et les pertes de gaz (3 points).

XI - Pollution acide

En France, chaque année on fabrique environ 150 000 t de bouteilles à base de PVC, contenant environ 90 % de ce polymère.

- 1) Donner le motif du PVC (1 point).
- 2) Sachant que la masse molaire du chlorure de vinyle monomère est de 62,5 g. mol⁻¹, quelle masse de chlorure d'hydrogène libère la combustion du PVC contenu dans 1 kg de bouteilles ? (2 points).
- 3) Quelle serait la masse totale de chlorure d'hydrogène libérée annuellement dans l'atmosphère si toutes les bouteilles à base de PVC fabriquées étaient incinérées, sachant que 50 % de HCl reste fixé dans les cendres (2 points).
- 4) La pollution acide de l'atmosphère due à des activités humaines se répartit annuellement en (3 points) :

SO ₂	2 200 000 t
Oxydes d'azote	1 500 000 t
HCl	100 000 t

Sachant que le tiers des bouteilles à base de PVC sont incinérées quel est en % la contribution de ces bouteilles à la dite pollution atmosphérique acide ?

Remarque : les pollutions acides naturelles sont du même ordre de grandeur que celles dues à l'homme.

Réponses

- I. - a $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
 b 384 mg^l·l.
- II. - a oxydation.
 b pour permettre leur oxydation catalytique.
 c plomb tétraéthyl Pb(C₂H₅)₄.
 d supprimer les cognements du moteur.
 e "l'essence au plomb" empoisonne le catalyseur.
- III. - a $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$.
 b $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4\text{H}_2$.
- IV. - a J.-M. Lehn.
 b reconnaissance moléculaire.
 c industriel.
 d invention de la dynamite.
- V. - parce que ce sont des réactions exothermiques.
 L'élévation de la température peut volatiliser le solide.
 1 a CO₂, H₂O.
 b CO, H₂O.
 coup de grisou.
 2 $[-\text{CH}_2-]_n + 3n \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3n\text{N}_2 + n\text{CO}_2 + 7n\text{H}_2\text{O}$.
 5,5 %.
 3 La puissance de groupes O-NO₂ au voisinage des CH₂. Cette molécule ressemble d'ailleurs au mélange précédent 7,315.10³ kW kg⁻¹.
- VI. - AI1 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
 AI2 pH = 0.
 AI3 5 kg de CaCO₃.
 AI4 5.10⁻² mm.
 AI5 non.
 AI6a le vinaigre.
 AI6b acide faible trop cher.
 AII1 par oxydation.
 AII2 à cause de sa décomposition spontanée.
 AII3 $\text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \nearrow$.
 dégagement toxique de chlore.
 BI oxydation du fer divalent en fer trivalent dont les oxydes sont brun rouge.
 BII l'eau de Javel ne peut faire disparaître l'oxyde ferrique puisqu'elle est oxydante.
 C1 CaO.
 C2 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ chaux éteinte.
 C3 diminuer l'acidité.
 C4a CaCO₃.
- C4b pour obtenir la décomposition thermique $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.
 C4c hydratation $\rightarrow \text{Ca(OH)}_2$.
 carbonatation $\rightarrow \text{CaCO}_3$.
- VII. - 1 v = volume du mélange ozone-oxygène.
 v' = volume d'ozone absorbé par l'essence de cannelle.
 v-v' = volume de l'oxygène débarrassé de l'ozone.
 $v + \frac{v'}{2}$ = volume de l'oxygène initial et de l'oxygène résultant de la transformation de l'ozone,
 donc $v + \frac{v'}{2} - (v - v') = \frac{3v'}{2}$ = volume d'ozone transformé en oxygène. Ceci correspond à O₃ = 3/2 O₂ et confirme O₃ pour formule de l'ozone.
 2 liquides frigorigères.
 bombes aérosols.
 3a radicaux libres.
 b réactions photochimiques.
- VIII. - 1 réponse cf question V : oxydant.
 2 Organisation Mondiale de la Santé.
 paludisme.
 1940.
 3 rejet de gaz carbonique.
 rejet de vapeur d'alcool.
 l'anhydride de carbone ne sent pas la pomme.
 4 A4 ; B3 ; C1 ; D5 ; E2.
- IX. - 1 1,b - 2,d - 3,e - 4,g - 5,f - 6,a - 7,j - 8,c - 9,h - 10,i.
 2 Grignard. Des intermédiaires de synthèse.
 Sabatier. Catalyse.
- X. - 1 1 OH.
 2 1 OH.
 3 87 g.
 4 174 g.
 5 435 g.
 6 44,8 l.
 7 0,03 g. cm⁻³.
- XI. - 1 $[\text{CH}_2 - \text{CHCl}]_n$.
 2 525,6 g.
 3 39 420 tonnes.
 4 13 %.

ANNEXE II

Le tableau suivant réunit :

- le lieu de préparation au concours d'entrée à l'ENSPC Bordeaux,
- le rang d'entrée,
- le rang de l'élève en fin de 1^{re} année,
- la note obtenue aux Olympiades lors de ce test.

Pour faciliter la comparaison, on ne considère que les élèves issus des classes préparatoires. On constate :

Rang	Nombre d'élèves	Elèves ayant une note > 50/100	Elèves ayant une note < 30/100
> 500	18	3	1
< 500	16	7	3

On retrouve dans le premier tiers du classement, soit sur 16 élèves, en fin de première année, 5 élèves entrés dans un rang supérieur à 500 et 5 élèves ayant plus de la moyenne aux Olympiades.

Rang d'entrée	Rang de fin de 1 ^{re} année	Note olympiades /100	Origine
1	21	44,5	DEUG Bordeaux
2	19	27	DEUG Bordeaux
5	11	56	DEUG Bordeaux
7	30	30,5	DEUG Bordeaux
9	7	27,5	TB Toulouse
15	17	60,5	TB ENCP, Paris
23	5	48,5	Spé Montaigne, Bordeaux
224	3	34	Spé Grenoble
226	6	26,5	Spé Lavoisier, Paris
231	12	63,5	Spé Enghien
256	38	59,5	Spé Strasbourg
373	37	39	Spé Valenciennes
381	10	27	Spé Clermont
382	43	52,5	Spé Dijon
387	42	41,5	Spé Orléans

391	25	29,5	Spé Dunkerque
416	8	37	Spé Amiens
439	13	40	Spé Clermont
463	35	37	Spé Clermont
467	34	63	Spé Montaigne, Bordeaux
472	44	23	Spé Besançon
484	27	53	Spé Nantes
486	41	29,5	Spé St Maur des Fossés
488	14	51,5	Spé Descartes, Tours
489	24	51	Spé Rouen
503	28	45,5	Spé Lorient
505	15	28	Spé Valenciennes
506	36	55	Spé St Louis, Paris
513	23	39	Spé Thiers, Marseille
524	40	30,5	Spé Besançon
527	22	41,5	Spé Limoges
530	20	37,5	Spé Montaigne, Bordeaux
533	33	49,5	Spé Metz
540	31	42	Spé Montaigne, Bordeaux
543	16	65	Spé Dijon
559	9	31,5	Spé Chaptal, Paris
561	18	35,5	Spé Metz
562	1	64	Spé Le Raincy
572	39	33,5	Spé Stanislas, Paris
577	4	36	Spé Toulouse
	26	20,5	DEUG Bordeaux
	29	22,5	DEUG Paris
	32	60	DEUG Paris VI