

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie\*

## Chapitre 4 : Chimie agricole

### A - Dosage des ions nitrates dans un engrais solide (protocole et manipulation)

#### I - Documentation

1.1 - Références : Nancy, 1990, Nantes, 1991.

1.2 - Index thématique : engrais - classe de 2e ; oxydoréduction - classe de 1re.

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un produit commercial.

1.4 - Prolongements : fertilisation ; Nitrat-Story (Merck-Clevenot).

1.5 - Données

*Potentiels standard d'oxydoréduction :*

Couples	E° (volts)
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0,77
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	1,33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO	0,96

*Masses molaires atomiques en g.mol<sup>-1</sup> :*

H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ; S : 32 ; Fe : 56

*Les nitrates et l'alimentation :*

L'ion nitrate est l'aliment azoté de base de la plante et la clé des rendements élevés. Les nitrates que les racines trouvent dans le sol ont trois origines principales.

1 - La dégradation de l'humus, les nitrates étant le stade ultime de la minéralisation de l'azote qu'il contient.

2 - La matière organique fraîche présente dans le sol (résidus de récoltes, engrais verts enfouis) et la matière organique (fraîche ou compostée) apportée comme fertilisant.

3 - Les engrais azotés chimiques.

Si les nitrates sont dangereux ce n'est pas par eux-mêmes, mais parce qu'ils peuvent donner naissance à des composés infiniment plus toxiques : les nitrites et les nitrosamines. Avec l'hémoglobine du sang, les nitrites forment la méthémoglobine incapable de transporter l'oxygène. Il suffit que 10 % de l'hémoglobine ait été transformée pour qu'apparaissent les premiers signes d'asphyxie. Cela se traduit par une cyanose (coloration bleue de la peau), des maux de tête, une accélération du rythme cardiaque, une sensation de faiblesse.

Les nitrosamines résultent de la combinaison des nitrites avec des amines. Les amines sont des produits de dégradation des protéines que l'on trouve, entre autres, dans le poisson, la viande et le fromage. Certains médicaments (amidopyrine, analgine) sont à base d'amines. Par ailleurs, plusieurs pesticides (notamment le carbaryl et le zirame) ainsi que la fumée des cigarettes, favorisent la formation de nitrosamines. Les nitrosamines sont cancérigènes, elles favoriseraient notamment le cancer de l'estomac. Plusieurs études ont mis en évidence une corrélation entre la fréquence des cancers de l'estomac et la teneur en nitrates de l'eau de boisson.

#### II - But de la manipulation

On se propose de doser par la méthode de Leithe les ions nitrates d'un engrais solide commercialisé sous le nom « Pokon engrais pour toutes plantes » et

portant sur l'étiquette les indications suivantes :

16 % azote total (N), 8 % nitrique, 8 % ammoniacal

21 % anhydride phosphorique (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) soluble dans l'eau

27 % oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O) soluble dans l'eau

#### III - Matériel et produits mis à disposition

##### 3.1 - Matériel

- Pipettes jaugées de 10 et 20 cm<sup>3</sup>.
- Burette graduée de 25 cm<sup>3</sup> au 1/10 cm<sup>3</sup>.
- Éprouvettes graduées de 10, 100 et 250 cm<sup>3</sup>.
- Erlenmeyers de 100 et 250 cm<sup>3</sup>.
- Fioles jaugées de 250 et 500 cm<sup>3</sup>.
- Agitateur magnétique.
- Bouchons.

##### 3.2 - Produits

- Solution d'engrais à environ 2 g.L<sup>-1</sup>.
- Eau distillée.
- Sel de Mohr.
- Acide sulfurique concentré.
- Ferroïne.
- Solution de dichromate de potassium de concentration 1/60 mol.L<sup>-1</sup>, par exemple.

#### IV - Principe

L'ion nitrate est réduit à l'ébullition

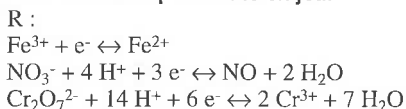
\* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

en milieu acide sulfurique par une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  en excès. L'excès de  $\text{Fe}^{2+}$  est dosé en retour par une solution de dichromate de potassium en présence d'un indicateur d'oxydoréduction : l'orthophénantroline ferreuse ou ferroïne.

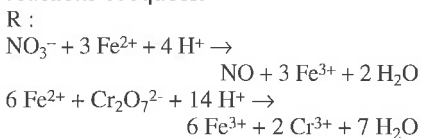
**4.1 - Donner les couleurs des ions en solution aqueuse.**

R : $\text{NO}_3^-$	incolor
$\text{Fe}^{2+}$	vert pâle
$\text{Fe}^{3+}$	jaune
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	orange
$\text{Cr}^{3+}$	vert

**4.2 - Écrire les équations des demi-réactions électroniques mises en jeu.**



**4.3 - En déduire les équations des deux réactions évoquées.**



**V - Préparation de la solution  $\text{S}_1$  d'engrais**

On prépare 250 mL d'une solution d'engrais contenant une masse d'environ 2 g. A l'aide d'une balance électronique on mesure cette masse avec précision. On trouve  $m = 2,12 \text{ g}$ .

**5.1 - Donner les noms et les formules des ions apportant l'élément azote dans l'engrais étudié.**

R :  $\text{NO}_3^-$  nitrate  
 $\text{NH}_4^+$  ammonium

**5.2 - L'étiquette indique que cet engrais est complètement soluble dans l'eau. Justifier cette affirmation.**

R : Les nitrates et les sels d'ammonium sont toujours solubles dans l'eau.

**5.3 - Donner le mode opératoire de la préparation de  $\text{S}_1$  en précisant la verrerie utilisée.**

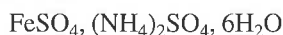
R : On prend une fiole jaugée de 250 mL, on y introduit le produit, on ajoute de l'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution totale, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche, on homogénéise.

**5.4 - A l'aide des indications fournies par l'étiquette, calculer la quantité de matière théorique, d'ions nitrate contenue dans la prise de masse  $m$ .**

R : 8 % d'azote nitrique dans 2,12 g d'engrais  
 $m_{\text{N}} = 2,12 \times 8/100$   
 $n_{\text{N}} = 2,12 \times 0,08/14 = 0,0121 \text{ mol}$   
 $n_{\text{N}} = n_{\text{NO}_3^-}$   
 $m_{\text{N}} = m_{\text{NO}_3^-}/14$

**VI - Dosage préliminaire de la solution  $\text{S}_2$  de  $\text{Fe}^{2+}$**

On a préparé 500 mL de cette solution à partir de 39,2 g de sel de Mohr de formule :



**6.1 - Calculer la concentration théorique de  $\text{S}_2$  en  $\text{Fe}^{2+}$ .**

R : M sel de Mohr = 392 g.mol<sup>-1</sup>  
 $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

**6.2 - Pourquoi faut-il doser la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  juste avant son emploi ?**

R : Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxydent facilement en présence de  $\text{O}_2$  dissous dans l'eau.

**6.3 - Dosage proprement dit.**

Introduire dans un récipient adapté à la manipulation :

$V'_1 = 10,00 \text{ cm}^3$  de solution  $\text{S}_2$  de concentration réelle  $C'_1$ ,  
 puis  $60 \text{ cm}^3$  d'eau distillée,  
 puis  $10 \text{ cm}^3$  environ d'acide sulfurique concentré,  
 puis 10 gouttes de «ferroïne».

Ajouter ensuite la solution de dichromate de potassium de concentration  $C_2 = 1/60 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'au virage de l'indicateur.

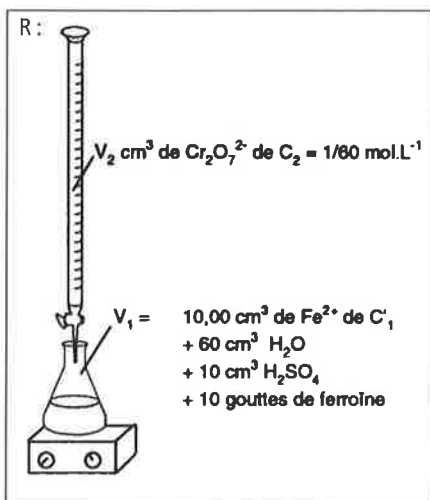
Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1er essai approché :  $20 \text{ cm}^3$ .
- 2e essai précis :  $19,55 \text{ cm}^3$ .
- 3e essai précis :  $19,70 \text{ cm}^3$ .

Préciser le type de verrerie utilisé pour mesurer les volumes des différentes solutions.

R :  $\text{Fe}^{2+}$  pipette jaugée de  $10 \text{ cm}^3$   
 Acide sulfurique éprouvette de  $10 \text{ cm}^3$   
 Eau éprouvette de  $100 \text{ cm}^3$

Faire un schéma avec une légende du mode opératoire.



Quelles sont les précautions à prendre pour introduire l'acide sulfurique ?

R : Introduire lentement  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , agiter, pour éviter tout risque de projections.

Donner la valeur de  $V_2$  retenue pour le

volume de solution de dichromate versé à l'équivalence.

R :  
 $V_2 = (19,70 + 19,55)/2 = 19,6 \text{ cm}^3$

Établir la relation entre les concentrations  $C'_1$ ,  $C_2$  et les volumes  $V_1$  et  $V_2$ .

R :  $n e^-$  cédés =  $n e^-$  captés  
 $C'_1 V_1 = 6 C_2 V_2$

Calculer  $C'_1$ .

R :  
 $C_1 = 6 C_2 V_2 / V_1$   
 $C_1 = 6 \times 1/60 \times 19,6/10$   
 $C_1 = 0,196 \text{ mol.L}^{-1}$

**VII - Action des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la solution d'engrais**

Verser dans un erlenmeyer

$V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$  de solution d'engrais  $\text{S}_1$  de concentration  $C_3$ .

$V'_1 = 20,00 \text{ cm}^3$  de solution  $\text{S}_2$ .

$20 \text{ cm}^3$  environ d'acide sulfurique concentré.

Porter à ébullition légère pendant 5 minutes.

**7.1 - Quel caractère distingue la réaction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec les ions  $\text{NO}_3^-$  de celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ?**

R : La cinétique de la réaction est plus lente.

Il faut élever la température d'où l'ébullition pendant 5 minutes.

**7.2 - Justifier l'emploi d'acide sulfurique concentré.**

R : Il faut acidifier le milieu (cf équation de la réaction).

**VIII - Dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en excès et résultat final**

Refroidir le mélange, verser  $40 \text{ cm}^3$  d'eau distillée et 10 gouttes de ferroïne. Ajouter la solution de dichromate jusqu'au virage de l'indicateur. Ce virage se produit pour un volume  $V'_2 = 6,2 \text{ cm}^3$ .

**8.1 - Etablir la relation entre les concentrations  $C'_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et les volumes  $V_3$ ,  $V'_1$  et  $V'_2$ .**

R :  $C'_1 V'_1 = 3 C_3 V_3 + 6 C_2 V'_2$

Calculer  $C_3$

R :  
 $C_3 = C'_1 V'_1 - 6 C_2 V'_2 / 3 V_3$   
 $C_3 = 0,196 \times 20 - 6 \times 1/60 \times 6,2 / 3 \times 20$   
 $C_3 = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$

**8.2 - En déduire la quantité de matière d'ion nitrate effectivement contenue dans la masse  $m$  d'engrais. Comparer ce résultat à celui obtenu en 5.4.**

R :  $n_{\text{NO}_3^-} = 0,055 \times 0,25 = 0,014 \text{ mol}$  pour  $0,012 \text{ mol}$  en 5.4

## B - Dosage des ions chlorates dans un dés herbant (protocole et manipulation)

### I - Documentation

1.1 - Références : Grenoble, 1989.

1.2 - Index thématique : dés herbants - classe de seconde, oxydoréduction - classe de première.

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un dés herbant et comparer les résultats obtenus avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial.

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades, - p. 133.

1.5 - Données

Les dés herbants ou herbicides permettent la suppression totale ou le contrôle des « mauvaises herbes ». Ils doivent être sélectifs c'est-à-dire efficaces contre les plantes indésirables mais sans effet toxique sur la culture.

L'action néfaste des mauvaises herbes se situe à plusieurs niveaux : elles empêchent le bon développement des plantes cultivées en exerçant une concurrence parfois mortelle pour la lumière, l'eau ou les éléments nutritifs, elles aident à la transmission des maladies cryptogamiques et à la prolifération des insectes ravageurs.

#### 1.5.1 - Le chlorate de sodium

C'est le constituant essentiel de certains dés herbants puissants utilisés pour traiter les allées, les trottoirs...

Le produit du commerce titre 99 % de chlorate de sodium ; le reste étant constitué par du carbonate de sodium, du chlorure de sodium ou du chlorure de calcium.

Le chlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  dérive de l'acide chlorique :  $\text{HClO}_3$

$$M = 106,44 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$d = 2,49$$

$$\text{Fusion } 248\text{-}262 \text{ }^\circ\text{C}$$

Très soluble dans l'eau :

$$s = 790 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

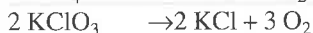
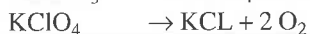
$$s = 2\,300 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

C'est un produit instable thermiquement et un produit oxydant énergétique.

#### 1.5.2 - Le chlorate de potassium : $M = 122,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Il est moins soluble que le chlorate de sodium :  $70 \text{ g.L}^{-1}$  à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $570 \text{ g.L}^{-1}$  à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

C'est un comburant : par élévation de température, il libère du dioxygène ;



Il est utilisé dans la fabrication des allumettes sans phosphore et également comme dés herbant et désinfectant. Il constitue un explosif lorsqu'il est mélangé à de l'huile de ricin (la cheddite).

En milieu acide et en présence d'ions  $\text{Cl}^-$ , l'ion  $\text{ClO}_3^-$  peut libérer du dichlore  $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{Cl}^- \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

#### 1.5.3. - Électronégativité

oxygène : 3,5

chlore : 3,0

#### 1.5.4. - Potentiels rédox standard

$$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$$

$$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2 = 1,47 \text{ V}$$

$$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^- = 1,45 \text{ V}$$

$$\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,09 \text{ V}$$

$$\text{I}_2/\text{I}^- = 0,62 \text{ V}$$

$$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$$

La poudre herbicide contenant du chlorate de sodium est mise en solution aqueuse à une concentration de  $3 \text{ g.L}^{-1}$ .

## II - But de la manipulation

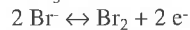
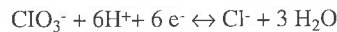
Déterminer le % de  $\text{KClO}_3$  présent dans une poudre herbicide du commerce. Comparer le résultat obtenu avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial.

## III - Principe

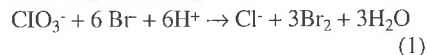
3.1 - L'ion chlorate agit, en milieu acide, comme un oxydant vis-à-vis de l'ion bromure.

Les ions bromures, utilisés en excès, sont oxydés en dibrome. Écrire les équations de demi-réaction et le bilan de cette réaction.

R :



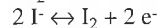
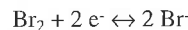
Bilan de la réaction :



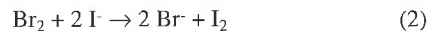
3.2 - Le dibrome oxyde ensuite les ions iodures (utilisés en excès) en diiode.

Écrire les équations de demi-réaction et l'équation bilan de cette réaction.

R :



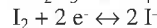
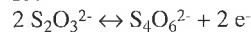
Bilan



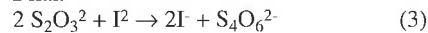
3.3 - Le diiode libéré est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium en présence d'un indicateur : l'empois d'amidon.

Écrire les équations de demi-réaction et le bilan.

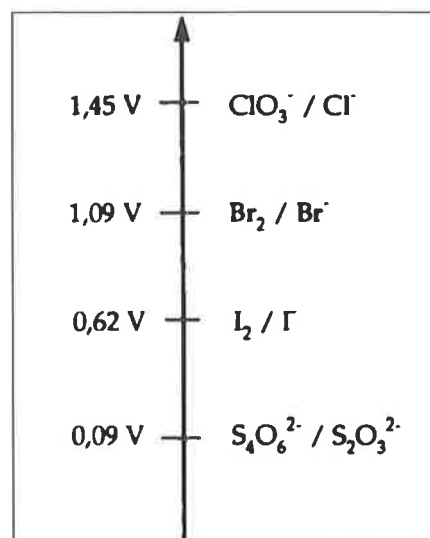
R :



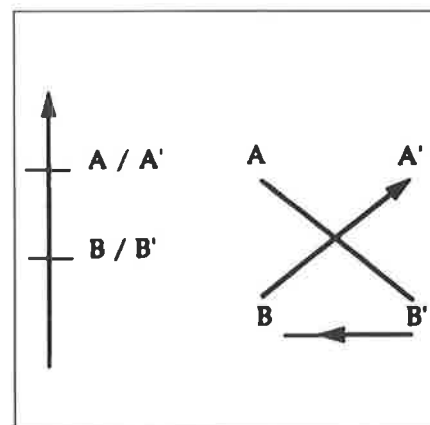
Bilan



3.4 - Montrer que les réactions sont en accord avec les potentiels standard. Classement des couples proposés par potentiels standard croissants.



L'oxydant du couple qui possède le potentiel le plus élevé réagit sur le réducteur qui possède le potentiel le moins élevé selon le schéma :



Les 3 réactions sont conformes à ce schéma. Néanmoins pour conclure, il faudrait tenir compte des concentrations des espèces.

3.5 - Établir le rapport qui existe entre le nombre de moles de thiosulfate versé et le nombre d'ions chlorates présents au départ dans l'échantillon.

R :

De 1, on tire 
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{3}$$

de 2 
$$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{I}_2}$$

de 3 
$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

d'où 
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6n_{\text{ClO}_3^-}$$

## IV - Manipulation

Dans un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup> on verse :

- 10 cm<sup>3</sup> de solution d'herbicide à 3 g.L<sup>-1</sup> (pipette).
- 10 cm<sup>3</sup> de KBr à 200 g.L<sup>-1</sup> (éprouvette).
- 15 cm<sup>3</sup> de HCl concentré (sous la hotte), laisser reposer 5 minutes.
- 10 cm<sup>3</sup> de KI à 10 % (éprouvette).
- 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée environ.

On dose, ensuite, l'iode formée par du thiosulfate de concentration 0,100 mol.L<sup>-1</sup> à l'aide d'une burette graduée.

Juste avant la disparition totale de l'iode, verser quelques cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon.

Pour réaliser une mesure fiable, il faut verser très lentement le thiosulfate au voisinage du point d'équivalence. Relever le volume versé à l'équivalence.

4.1 - A partir du rapport établi à la question 3.5, donner la formule littérale permettant le calcul de la concentration en chlorate de sodium de l'échantillon.

Calculer cette concentration.

R :

A l'équivalence, 
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{ClO}_3^-} = C_{\text{ClO}_3^-} \times V_{\text{ClO}_3^-} \quad n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

d'où : 
$$C_{\text{ClO}_3^-} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6V_{\text{ClO}_3^-}}$$

Volume de thiosulfate versé : 13,0 cm<sup>3</sup>, d'où :

$$C = \frac{0,1 \times 13}{6 \times 10} = \boxed{2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

4.2 - En déduire la concentration en grammes par litre de la solution dosée.

R :

$$M_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$C_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \times 2,17 \cdot 10^{-2} = 2,31 \text{ g.L}^{-1}$$

4.3 - Calculer le pourcentage de chlorate de sodium de l'échantillon.

R :

$$\% \text{ NaClO}_3 = 2,31 \times 100/3 = 77 \%$$

## C - Étude d'un corps gras (protocole)

### I - Documentation

1.1 - Références : Clermont-Ferrand, 1989.

1.2 - Index thématique : dosages acidobasiques - classe de seconde ; estérification, hydrolyse, saponification - classes de première et terminale.

1.3 - Utilisation : méthodes de laboratoire pour effectuer la détermination des différentes caractéristiques d'un corps gras dans le but d'établir sa composition.

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades, p. 69 ; les huiles - les savons.

1.5 - Données :

#### 1.5.1 - Définitions

Un triglycéride est un triester du glycérol et d'un acide gras.

• glycérol : propane-1,2,3-triol,

• acide gras : acide carboxylique dont la chaîne carbonée est linéaire et contient un nombre pair d'atomes de carbone.

Au cours du temps, un triglycéride s'hydrolyse lentement pour donner le glycérol et l'acide gras correspondant.

Un corps gras contient donc toujours en plus ou moins grande quantité de « l'acide libre ».

Pour qu'une huile soit consommable, on admet que la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 1 % en masse.

Pour chiffrer cette teneur on utilise :

• l'indice d'acide. C'est la masse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH, exprimée en mg, et nécessaire au dosage de l'acide libre contenu dans 1 g de corps gras.

On peut par ailleurs définir également :

• l'indice d'ester : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1 g de substance,

• l'indice de saponification : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier l'ester et neutraliser l'acide contenu dans 1 g de matière grasse.

Certains acides gras possèdent dans leur chaîne carbonée une ou plusieurs liaisons insaturées. Les triglycérides qui en résultent sont également insaturés et donnent lieu à des réactions d'addition. On chiffre le degré d'insaturation d'un corps gras par :

• l'indice d'iode : c'est la masse de diiode, exprimée en g, qui se fixe par addition sur 100 g de corps gras. La réaction est une addition de diiode sur les doubles liaisons C=C.

#### 1.5.2 - Formules des corps étudiés

Le corps gras dont on dispose est un mélange de palmitine et d'oléine, qui sont des triglycérides respectivement de l'acide palmitique et de l'acide oléique. L'acide palmitique est saturé et contient 16 atomes de carbone.

Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire

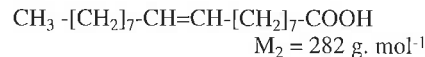
R :



L'acide oléique contient 18 atomes de carbone, il présente une double liaison entre les atomes de carbone n° 9 et n° 10.

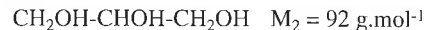
Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire.

R :

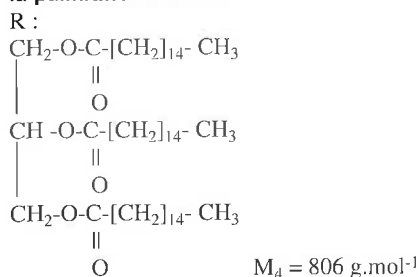


Donner la formule semi-développée du glycérol et calculer sa masse molaire.

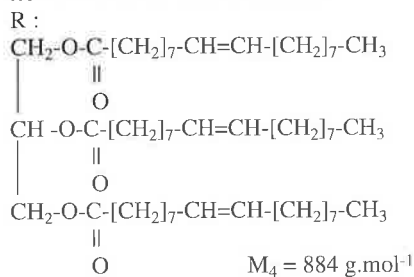
R :



Donner la formule semi-développée de la palmitine et calculer sa masse molaire.



Donner la formule développée de l'oléine et calculer sa masse molaire.



## II - Manipulation

### 2.1 - Préparation de la solution de potasse

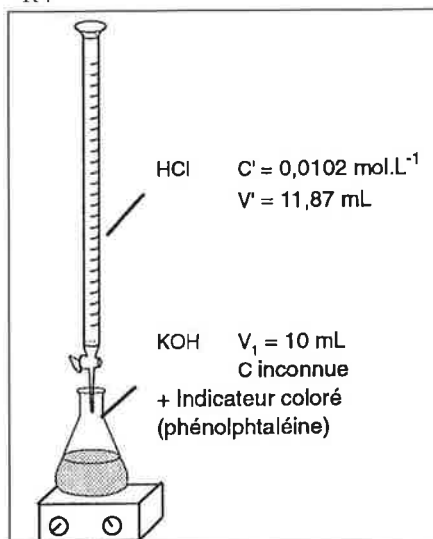
On dissout environ 0,7 g de potasse dans de l'éthanol à 95 % de façon à obtenir 1 L de solution. On dose 10 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,0102 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient les résultats suivants :

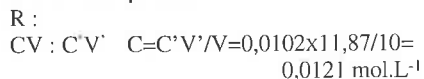
N° de l'essai	Volume d'acide versé en mL
1	11,9
2	11,8
3	11,9

2.1.1. - Décrire brièvement la façon d'effectuer le dosage.

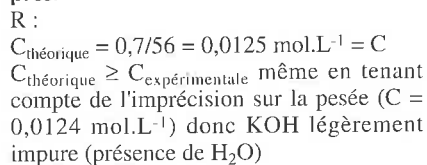
R :



2.1.2. - Calculer la concentration de la solution de potasse.



2.1.3. - Discuter ce résultat sachant que la masse de potasse a été pesée à 1 % près.



### 2.2 - Détermination de l'indice d'acide du corps gras.

Dans un erlenmeyer on verse successivement :

20 mL d'éthanol à 95 %,

20 mL d'éther,

2 gouttes de phénolphthaléine.

On ajoute alors 0,402 g de matière grasse.

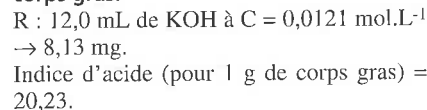
Après dissolution par agitation, on verse progressivement la solution de potasse jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante.

Il faut 12,0 mL de solution de potasse pour obtenir ce résultat.

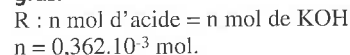
2.2.1. - Pourquoi utilise-t-on un mélange de solvants non aqueux pour effectuer ce dosage ?

R : Les graisses ne sont pas solubles dans l'eau.

2.2.2. - Calculer l'indice d'acide de ce corps gras.



2.2.3. - Calculer le nombre de moles d'acide présent dans 1 g de ce corps gras.



### 2.3 - Détermination des indices de saponification et d'ester du corps gras.

Dans deux ballons de 100 mL, on place respectivement :

• Ballon n° 1 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ( $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

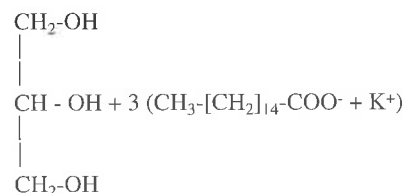
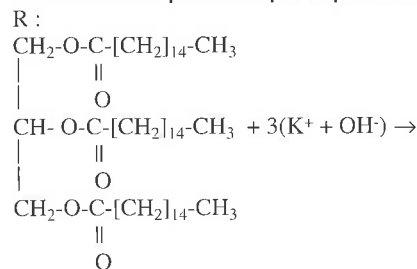
• Ballon n° 2 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ( $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) + 0,395 g de matière grasse.

Les deux ballons surmontés d'un réfrigérant sont chauffés pendant une heure. On rince ensuite chaque réfrigérant en ajoutant le produit de rinçage au

contenu du ballon correspondant. On incorpore alors 2 gouttes de phénolphthaléine puis on verse progressivement dans les ballons de l'acide chlorhydrique de concentration  $0,198 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à décoloration.

Pour obtenir ce résultat il faut 20,2 mL de solution acide pour le ballon n°1 et 13,0 mL pour le ballon n°2.

2.3.1. - Écrire l'équation-bilan de la saponification de la palmitine par la potasse.



2.3.2. - Expliquer comment, à partir des résultats des deux dosages, on peut déterminer la quantité de potasse qui a réagi sur le corps gras.

R :

• Ballon N° 1  $\rightarrow$  l'acide neutralise toute la potasse.

• Ballon N° 2  $\rightarrow$  l'acide neutralise l'excès de potasse (ce qui n'a pas réagi avec les triglycérides contenus dans le corps gras et avec les acides libres).

Par différence, on calcule la quantité de potasse utilisée pour la saponification et la neutralisation des acides libres.

2.3.3. - Justifier le choix de l'indicateur coloré dont le  $\text{pK}_a$  est voisin de 9 alors que celui des acides carboxyliques est voisin de 5.

R : La solution du ballon n° 2 contient de la potasse en excès et des ions carboxylates. A l'équivalence du dosage des ions  $\text{OH}^-$ , le pH est imposé par les ions carboxylates. Il est donc  $> 7$  d'où le choix de l'indicateur coloré. Il ne faut surtout pas doser les ions carboxylates.

2.3.4. - Calculer l'indice de saponification du corps gras étudié.

R :

V de HCl nécessaire pour neutraliser la potasse utilisée pour la saponification  
 $V = 20,2 - 13,0 = 7,2 \text{ mL}$

soit  $0,198 \times 7,2 / 10^3 \text{ mol}$ , ce qui correspond à un nombre de moles de KOH identique.

soit en mg et pour 1 g de corps gras :

$0,198 \times 7,2 \times 56 \times 10^3 / 10^3 \times 0,395 = 202 \text{ mg}$   
 $\text{IS} = 202$

**2.3.5. - Calculer l'indice d'ester du corps gras.**

R :  
 $IE = IS - I_{ac. libre} = 202 - 20 = 182$   
 $IE = 182$

**2.3.6. - Calculer le nombre de moles de triester présent dans 1 g de ce corps gras.**

R :  
 n. mol triester = 1/3 n. mol KOH ayant servi uniquement à la saponification de l'ester  
 soit :  $182 \cdot 10^{-3} / 56 \times 3$   
 $n = 1,082 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

**2.4 - Indice d'iode**

On a déterminé l'indice d'iode du corps gras. On a trouvé : 21,44.

**2.4.1. - Parmi les 4 constituants du mélange : acide palmitique (1), acide oléique (2), palmitine (3), oléine (4), déterminer ceux qui peuvent fixer du diiode par addition.**

R : (2) et (4)

**Pour les composés retenus, dire quel est le nombre de moles de diiode susceptible de réagir avec une mole de constituant.**

R : (2) → 1 mole de  $I_2$   
 (4) → 3 moles de  $I_2$

**2.4.2 - En déduire une relation entre l'indice d'iode de la substance et les nombres de moles  $n_1, n_2, n_3, n_4$  des constituants ramenés à 1 g de substance.**

R :  
 $n_2 \text{ mol de (2) dans 1 g fixent } 2 n_2 \times 127 \text{ g de } I_2$   
 $n_4 \text{ mol de (4) dans 1 g fixent } 6 n_4 \times 127 \text{ g de } I_2$   
 $2 n_2 \times 127 + 6 n_4 \times 127 = 0,2144 \text{ car indice d'iode} = 21,44 \text{ donc}$   
 pour 1 g de substance : 0,2144 de diiode fixé d'où  $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$

**III - Conclusion**

**3.1 - Détermination de  $n_1, n_2, n_3, n_4$**

**3.1.1. - Rappeler les trois équations liant  $n_1, n_2, n_3, n_4$**

R :  
 1<sup>e</sup> équation : nombre total de moles d'acide dans 1 g de substance :  
 $n_1 + n_2 = 0,362 \cdot 10^{-3}$   
 2<sup>e</sup> équation : nombre total de moles de triester dans 1 g de substance :

$n_3 + n_4 = 1,082 \cdot 10^{-3}$   
 3<sup>e</sup> équation : nombre de moles d'atomes de diiode fixé par 1 g de substance :  
 $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$

**3.1.2. - On a montré par d'autres expériences que la quantité de palmitine (en nombre de moles) est le triple de la quantité d'oléine. On obtient ainsi un système de quatre équations à quatre inconnues. Résoudre ce système et donner les valeurs numériques de  $n_1, n_2, n_3, n_4$ .**

R :  $n_1 + n_2 = 0,362 \cdot 10^{-3}$   
 $n_3 + n_4 = 1,082 \cdot 10^{-3}$   
 $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$   
 $n_3 = 3 n_4$   
 $n_1 = 0,328 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_2 = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   
 $n_3 = 0,812 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_4 = 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

**3.1.3. - Calculer la masse d'acide contenue dans 1 g de substance et dire si ce corps gras est consommable.**

R :  
 $m = n_1 \times M_1 + n_2 \times M_2$   
 $= 0,328 \cdot 10^{-3} \times 256 + 0,32 \cdot 10^{-4} \times 282$   
 $= 9,36 \cdot 10^{-2}$   
 plus de 9 %.  
 Ce corps gras n'est pas consommable.

**D - Dosage d'un pesticide en solution (protocole)**

**I - Documentation**

- 1.1 - Références : Lille, 1989.
- 1.2 - Index thématique : oxydoréduction en classe de première.
- 1.3 - Utilisation : dosage du DNOC dans la solution d'un produit commercial.
- 1.4 - Prolongements : protection de l'environnement - Classes de première et terminale. Cf. *Chimie des pesticides*, Josette Fournier, Tech. et Doc.
- 1.5 - Données

**1.5.1. - Définitions**

Les pesticides ont pour nom officiel : produits agropharmaceutiques. La profession les nomme produits phytosanitaires et les juristes et toxicologues parlent de produits antiparasitaires à usage agricole.

- On définit les pesticides par leur utilisation. Ce sont :
- les substances utilisées pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis.
  - Les substances destinées à l'assainis-

sement des locaux, matériels et véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale,

- les substances qui exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et sur le sol à l'exclusion des engrais.
- L'utilisation des pesticides a pour but :
- d'augmenter les rendements,
  - de limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires,
  - de protéger les réserves alimentaires,
  - de lutter contre les vecteurs des maladies,
  - de combattre les parasites producteurs de toxines,
  - de protéger certaines espèces contre leurs ennemis (insectes, champignons...).

Les 3 principales familles de pesticides sont : les herbicides, les insecticides, les fongicides.

En 1985, en France, chacune de ces 3 familles représentait, en pourcentage

de ventes, respectivement : 44,6 % ; 16,3 % ; 32,2 %.

Pour être commercialisé, un pesticide doit être homologué. L'homologation est délivrée par les pouvoirs publics après examen de deux dossiers. Un dossier rend compte de l'efficacité du produit ; un autre évalue les risques toxicologiques pour l'homme et l'environnement.

La toxicité aiguë s'exprime par un indice : la dose létale 50 (DL 50).

C'est la quantité de matière active exprimée en mg par kg de poids vif (ou en ppm) qui tue 50 % d'un lot d'animaux de laboratoire auxquels elle est administrée en une seule fois. Il faut préciser la nature des animaux et le mode d'administration du produit. Par exemple : sur le rat par voie orale.

En général :  
 $DL 50 \leq 5 \text{ mg produits très toxiques.}$   
 $DL 50 \geq 500 \text{ mg produits très peu toxiques.}$

On distingue également :  
 - la dose sans effet (DSE.) : c'est la quantité de matière active (en mg/kg de poids vif) qui ingérée quotidiennement à

longueur de vie par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble.

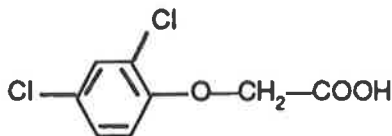
– La dose journalière acceptable pour l'homme (DJA).

1.5.2. - Quelques exemples de pesticides

• Herbicides

Produits inorganiques : NaClO<sub>3</sub> chlorate de sodium.

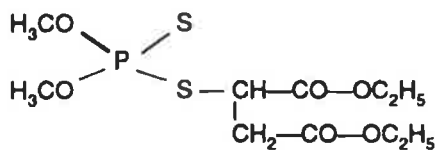
Produits organiques : acides phénoxy-alcanoïques : « 2,4-D ».



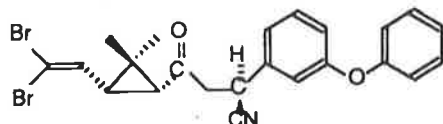
• Insecticides

Les organochlorés (tels le DDT et le lindane) sont aujourd'hui presque tous interdits.

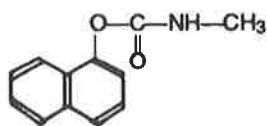
Les organophosphorés : le plus utilisé est le malathion (DL 50 1200 mg /kg).



Les pyréthrinoides : avec comme porte drapeau la deltaméthrine.



Les carbamates : exemple le carbaryl



Les médiateurs chimiques (hormones, chimiostérilissants, phéromones, antiappétants, répulsifs).

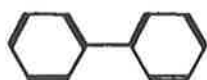
Les acylurées, inhibiteurs de la biosynthèse de la chitine.

• Fongicides

Produits inorganiques : CuSO<sub>4</sub> sulfate de cuivre

Produits organiques

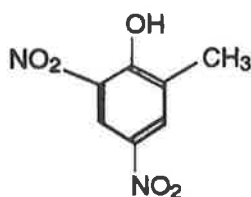
- Isothiocyanate : CH<sub>3</sub>-N=C=S isothiocyanate de méthyle.
- Phénol : DNOC
- Biphényle.



II - But de la manipulation

On veut effectuer le dosage d'une solution contenant un pesticide commercialement désigné par l'abréviation DNOC; ce qui signifie : dinitro-ortho-crésol.

Donner la formule du DNOC sachant qu'en nomenclature systématique il s'appelle : le 2-méthyl-4,6-dinitrophénol.  
R :



III - Principe du dosage

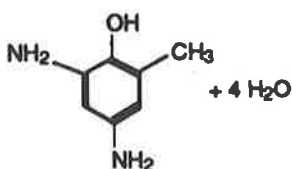
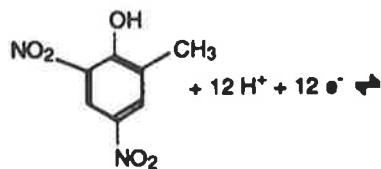
Le principe du dosage réside dans la propriété que possède un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) d'être réduit à l'état de groupe amino (-NH<sub>2</sub>).

Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple : RNO<sub>2</sub>/RNH<sub>2</sub>.

R :  
RNO<sub>2</sub> + 6 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup> ↔ RNH<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O

Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple DNOC/2-méthyl-4,6-diaminophénol

Le réducteur utilisé est le chlorure



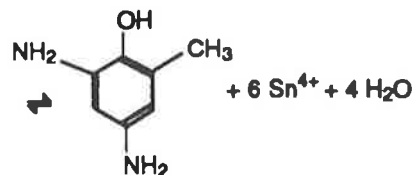
d'étain (II).

Il appartient au couple Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>.

Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>

E° = 0,15 V.  
R : Sn<sup>4+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ↔ Sn<sup>2+</sup>.

Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit lorsqu'on traite la solution de DNOC par une solution de chlorure d'étain II à chaud en milieu acide.



Pour que cette réaction soit quantitative, il faut opérer avec un excès de réducteur et chauffer à 95-100 °C pendant une demi-heure.

On traite ainsi un volume V<sub>0</sub> de solution de pesticide par un volume V<sub>R</sub> d'une solution de Sn<sup>2+</sup> de concentration C<sub>R</sub> tel que les ions Sn<sup>2+</sup> soient en excès.

On dose ensuite l'excès de Sn<sup>2+</sup> par une solution titrée d'un oxydant approprié. Dans cette manipulation, on utilise le dichromate de potassium.

Écrire l'équation de la demi-réaction à laquelle participe cet oxydant en milieu acide (potentiel du couple E° = 1,33 V).

R :  
Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14 H<sup>+</sup> + 6 e<sup>-</sup> ↔ 2 Cr<sup>3+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

En déduire l'équation de la réaction des ions Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> sur les ions Sn<sup>2+</sup>.

R :  
Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 3 Sn<sup>2+</sup> + 14 H<sup>+</sup> → 2 Cr<sup>3+</sup> + 3 Sn<sup>4+</sup> + 7 H<sub>2</sub>O

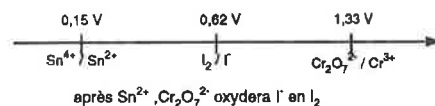
Pour marquer la fin du dosage on ajoute un peu d'iode de potassium à la solution, avant l'addition de la solution titrée de dichromate.

Sachant que le potentiel standard du couple I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> est E° = 0,62 V, dire à quel moment les ions I<sup>-</sup> subiront l'oxydation en diiode.

Justifier la réponse.

R : I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub> quand tous les ions Sn<sup>2+</sup> en excès auront disparu.

Justification



après Sn<sup>2+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> oxydera I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub>

Quel indicateur peut-on alors utiliser pour mettre en évidence le diiode formé ?

R :

De l'empois d'amidon qui donne en présence de I<sub>2</sub> une coloration bleu-noir.

Remarque : Dans cette manipulation, on utilise en fait le thiodène. Il vire au bleu en présence de I<sub>2</sub>. Pour obtenir un virage net, il est conseillé d'ajouter cet indicateur très peu de temps avant le virage.

## E - Ensemble de questions relatives :

- aux engrais et à la composition des sols
- aux produits phytosanitaires

### 1re partie : les engrais

#### I - Généralités

I-1 - Quels sont les principaux éléments présents dans les engrais minéraux et nécessaires à la fertilisation ?

R : N, P, K

Dijon, 1989

I-2 - Citer 3 espèces chimiques comportant l'élément azote dans leur formule et intervenant dans la composition des engrais.

R :  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $\text{KNO}_3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Pau, 1989

I-3 - Donner la formule de 3 engrais simples.

R :  $\text{KCl}$   $\text{NaNO}_3$   $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Nancy-Metz, 1989

I-4 - Donner la formule de 2 engrais binaires.

R :  $\text{KNO}_3$   $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Nancy-Metz, 1989

I-5 - L'ammoniac, le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium sont des constituants de certains engrais azotés.

I-5-1 - Donner la formule de ces 3 composés.

R :  $\text{NH}_3$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

I-5-2 - Calculer le pourcentage d'azote en masse dans chacun d'eux.

R : Ammoniac : 82 %  
Nitrate d'ammonium : 35 %  
Sulfate d'ammonium : 21 %

Amiens, 1989

I-6 - Quelle est la signification des trois nombres suivants : 10 - 12 - 18 lus dans l'ordre sur un sac d'engrais ?

R : 10 % d'azote, 12 % de phosphore compté sous forme de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 18 % de potassium compté sous forme de  $\text{K}_2\text{O}$ .

Pour 100 kg d'engrais : 10 kg de N, 12 kg de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 18 kg de  $\text{K}_2\text{O}$ .

Nancy-Metz, 1989

I-7 - Composition d'un engrais.

I-7-1 - Un engrais N, P, K a pour formule commerciale 10, 18, 15. Déterminer les masses de phosphore, de potassium et

d'azote correspondant à un sac de 50 kg d'engrais.

R :

$m_p = 3,9 \text{ kg}$   $m_K = 6,2 \text{ kg}$   $m_N = 5,0 \text{ kg}$

I-7-2 Un engrais est noté 15 - 15 - 15. Quelle est la masse (en kg) de DAP (phosphate di-ammonique) contenue dans un sac de 50 kg de cet engrais ?

3,5	7	14	28	42
-----	---	----	----	----

R : 14 kg

I-8 - Le nitrate d'ammonium

I-8-1 - Écrire la formule de l'ion nitrate, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.

R :  $\text{NO}_3^-$  + V

I-8-2 - Écrire la formule de l'ion ammonium, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.

R :  $\text{NH}_4^+$  - III

Grenoble-Rennes, 1989

I-9 - Donner le mode opératoire succinct de la diagnose de l'ion nitrate dans les engrais.

R : Test au Cu  
engrais + tournure +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\xrightarrow{t^{\circ}\text{C}}$   
solution bleue + vapeurs rousses

I-10 - On analyse un engrais liquide pour géraniums acheté dans le commerce :

Essai A : On ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium à l'engrais ; on constate l'apparition d'une odeur caractéristique d'ammoniac.

Essai B : dans quelques  $\text{cm}^3$  d'engrais liquide contenus dans un tube à essais, on introduit un morceau de tournure de cuivre, un peu d'acide sulfurique concentré et on chauffe ; au bout de quelques minutes, on voit apparaître dans le tube un gaz de couleur rousse.

Que contient cet engrais (outre d'autres constituants) ?

Chlorure de potassium

Sulfate d'ammonium

Nitrate de sodium

Nitrate d'ammonium

Phosphate de potassium

Hydrogénophosphate d'ammonium

R : Nitrate d'ammonium ou nitrate de sodium + sulfate d'ammonium

Olympiades Nationales, 1990

#### II - Préparation

II-1 - La préparation industrielle des engrais azotés, phosphatés ou potassiques fait appel à des réactions chimiques. Certaines sont évoquées dans le tableau I. Compléter ce tableau en écrivant les équations correspondantes.

II-2 - Pourquoi les unités de fabrication d'engrais se trouvent-elles à proximité de ports pétroliers, de gazoducs ou de raffineries ?

R : Pour l'énergie et la matière première.

Pau, 1989

II-3 - Engrais azotés

II-3-1 - La fabrication des engrais azotés passe par la synthèse de l'ammoniac. Écrire l'équation de la réaction et dire d'où proviennent les réactifs.

R :  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$

$\text{H}_2$  provient de la transformation de  $\text{CH}_4$  (en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ) par la vapeur d'eau et le dioxygène de l'air.  $\text{N}_2$  est présent dans l'air introduit lors de la deuxième étape de transformation du méthane.

II-3-2 - Le nitrate d'ammonium est l'engrais azoté le plus utilisé. Il est obtenu par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac. Écrire l'équation de la réaction. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ou d'une réaction acidobasique.

R :  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$   
acidobasique :

II-3-3 - L'acide nitrique utilisé résulte de l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène de l'air. En 1986, l'agriculture française a utilisé 3 200 000 t de nitrate d'ammonium. Calculer la masse d'ammoniac utilisée pour cette production.

R :  
 $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
1  $\text{HN}_4\text{NO}_3$  correspond à 2  $\text{NH}_3$   
 $m_{\text{NH}_3} = 13,6 \cdot 10^5 \text{ t}$

Pau, 1989

II-3-4 - La synthèse industrielle de l'urée se fait en deux étapes :

• l'ammoniac réagit sur le dioxyde de carbone pour donner du carbamate d'ammonium de formule :

$\text{H}_2\text{N-COO}^- + \text{NH}_4^+$

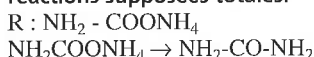


Tableau I -

Réactifs		Produit(s)	
Potasse KOH	+ Acide nitrique HNO <sub>3</sub>	→	Nitrate de potassium KNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
Ammoniac 2 NH <sub>3</sub>	+ Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	Sulfate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ammoniac NH <sub>3</sub>	+ Acide nitrique HNO <sub>3</sub>	→	Nitrate d'ammonium NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Ammoniac NH <sub>3</sub>	+ Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	→	Dihydrogénophosphate d'ammonium NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub>	+ Acide nitrique 2 HNO <sub>3</sub>	→	Nitrate de calcium Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>

• par déshydratation, ce composé donne l'urée.

II-3-4-1 - Écrire les équations des deux réactions supposées totales.



II-3-4-2 - En 1986, la production d'urée en France a été de 480 000 t. Calculer la masse d'ammoniac nécessaire à cette production.

Masses molaires atomiques en g/mol :  
H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16  
R : 272 000 t

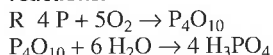
Pau, 1989

II-4 - L'acide phosphorique et les engrais phosphatés

L'acide orthophosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un triacide dont les pK sont 2,1 ; 7,2 et 12,4.

II-4-1 - Préparation de l'acide orthophosphorique.

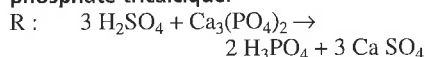
II-4-1-1 - Cet acide fut découvert à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle par Boyle. Il obtint, par combustion du phosphore, le dimère du pentaoxyde de diphosphore (ou anhydride phosphorique) dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique, communément appelé acide phosphorique. Écrire et équilibrer les équations des 2 réactions.



II-4-1-2 - Industriellement, l'acide est obtenu par action de l'acide sulfurique sur la fluoroapatite, minéral naturel qui peut être considéré comme un complexe de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium : quelles sont les formules de ces deux sels ?



II-4-1-3 - Écrire et équilibrer l'équation de la réaction de l'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique.

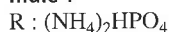


Remarque : le traitement de la fluoroapatite conduit au fluorure d'hydrogène (HF), comme sous-produit. Celui-ci est éliminé du réacteur par aspiration et utilisé ultérieurement, par exemple, pour la préparation des

fluorures (NaF...).

II-4-2 - Le phosphate diammonique.

Par action de l'ammoniac sur l'acide orthophosphorique, on peut obtenir du phosphate diammonique (DAP) de masse molaire 132 g.mol<sup>-1</sup>. Quelle est sa formule ?

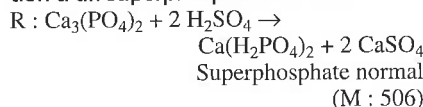


II-4-3 - Superphosphate.

II-4-3-1 - Comment prépare-t-on un superphosphate ?

R : Par action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur le phosphate naturel Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

II-4-4-2 - Écrire l'équation de la préparation d'un superphosphate normal.



II-4-4-3 - Calculer la masse d'acide sulfurique pur utilisée par an dans la production française de superphosphate normal qui s'élève à 600 000 t.

On donne en g.mol<sup>-1</sup> : H : 1 ; O : 16 ;  
P : 31 ; S : 32 ; Ca : 40  
R : n[Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2 CaSO<sub>4</sub>] = 1,186.10<sup>6</sup>  
n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilisé = 2,372.10<sup>6</sup>  
masse utilisée environ 230 000 t

II-5 - Pour nourrir la population de la planète en l'an 2000, il faudra réaliser, sur tous les sols cultivés de la Terre, la même productivité qu'en Europe de l'Ouest aujourd'hui. Ce but peut être atteint grâce aux engrais et aux produits phytosanitaires.

Le tableau qui suit répertorie quelques

Caractères

Industrie à faible valeur ajoutée

Synthèse délicate, innovation

et recherche

Procédés de fabrication

connus de longue date

Molécules organiques complexes,

chimie fine

Tonnages importants

Industrie en expansion constante

P ou E

caractères économiques des industries des engrais (E) et des produits phytosanitaires (P). Indiquer par E ou par P à laquelle de ces deux industries s'applique chacune des caractéristiques.

R : dans l'ordre : E - P - E - P - E - P

### III - Utilisations - mode d'action - "nuisances" des engrais

III-1 - Certains engrais chimiques comportent une forte proportion de nitrate d'ammonium.

III-1-1 - Quel est le principal intérêt de l'utilisation de cet engrais ?

R : L'azote y figure sous deux formes : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> assimilable rapidement, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> assimilable après transformation.

III-1-2 - Quels risques présentent une utilisation trop massive ?

R : Lessivage de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et pollution ; favorise la verse des céréales (fragilisation des tiges) ; diminue la qualité de certains légumes (trop forte teneur en eau, pomme de terre, par exemple).

II-1-3 - Un apport d'engrais azoté s'avère nécessaire, alors que les cultures sont en cours de végétation. Lequel choisir : fumier, nitrate de sodium ou urée ?

R : Nitrate de sodium, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> étant la seule forme assimilable rapidement.

III-1-4 - Le sulfate d'ammonium est-il conseillé pour les terrains trop acides ou trop basiques ?

R : Basiques (acidité de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Bordeaux, 1989

III-2 - L'azote sous forme organique.

III-2-1 - Citer deux engrais d'origine organique.

R : Fumier, varechs, guano...

III-2-2 - Définir un engrais vert.

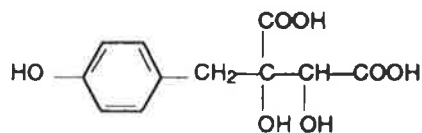
R : Cultures destinées à être enfouies (légumineuses), afin de servir d'engrais aux cultures suivantes.

III-3 - L'assimilation des engrais phosphatés.

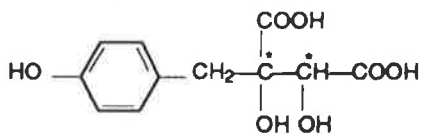
III-3-1 - Quel intérêt présente le superphosphate par rapport au phosphate naturel ?

R : Soluble dans l'eau, facilement assimilable par les plantes.

III-3-2 - L'acide piscidique est sécrété par les racines de certaines légumineuses tropicales telles que le Cajanus cajan utilisé dans les assolements en Inde. L'acide piscidique permet aux plantes d'assimiler directement les phosphates de fer (III). Cet acide a pour formule :



III-3-2-1 - Indiquer par un astérisque (\*) le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans cette molécule.



R :

Citer au moins deux fonction présentes dans cet acide.

R : Phénol, acide, alcool

III-4 - HNO<sub>3</sub> et fertilisation (ou pollution ?).

III-4-1 - Le diazote et le dioxygène réagissent-ils facilement l'un avec l'autre ? oui non

R : Non

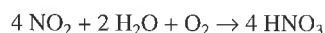
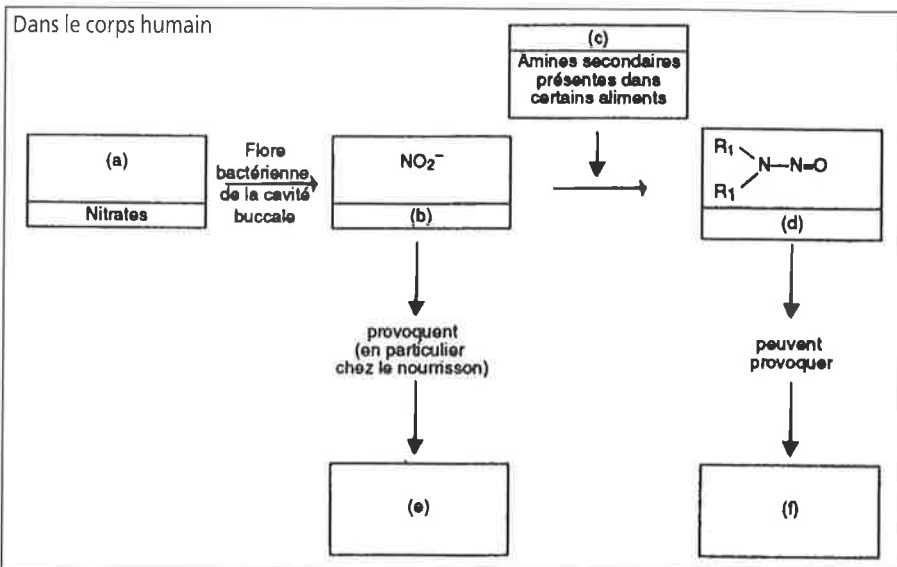
Indiquez une observation justifiant votre réponse :

R : Présence de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans l'air atmosphérique

III-4-2 - En présence d'éclair, lors des orages, le diazote et le dioxygène réagissent pour donner du monoxyde d'azote, puis du dioxyde d'azote et, enfin, en présence de vapeur d'eau, de l'acide nitrique. Écrire les équations bilan de ces trois réactions.

R : N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2 NO

2 NO + O<sub>2</sub> → 2 NO<sub>2</sub>



III-4-3 - La masse moyenne annuelle d'acide nitrique apportée par les pluies sur le territoire français métropolitain (550 000 km<sup>2</sup>) est de 3,85.10<sup>5</sup> tonnes en tenant compte de toutes les sources d'acide nitrique.

Calculer la masse moyenne d'azote apportée annuellement, à l'hectare, par ces pluies nitriques.

R : 1,6 kg

Sachant que la masse d'azote apportée sous forme d'engrais artificiels s'élève, en moyenne, à 100 kg par hectare et par an, en déduire si les pluies nitriques ont, sur la fertilisation des sols, un rôle important ? négligeable ?

R : Négligeable

Concours national, 1989, Toulouse, 1989

Remarque : de toute façon, si la teneur était suffisante pour que HNO<sub>3</sub> ait un rôle fertilisant, l'effet néfaste de la fonction acide interviendrait bien avant.

III-5 - Quelle carence est responsable de la chlorose.

R : Carence en Fe et Mo.

III-6 - Compléter les cases du schéma ci-dessus :

R : (a) : NO<sub>3</sub> (b) : nitrites

(c) : (R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-NH (d) : nitrosamines ;

(e) : méthémoglobinémie (f) : cancer

Référence du schéma : Nitrat-Story

## Photochimie 94

Ce supplément au numéro 7 de L'Actualité Chimique (décembre 1994) a été réalisé par le Club EDF Photochimie et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie.

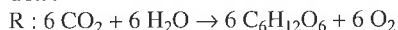
211 p., 180 F, disponible à la SFC.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75007 Paris.  
Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

## 2e partie : Les produits phytosanitaires

### I - La synthèse chlorophyllienne

I-1 - Écrire l'équation bilan de cette réaction :



I-2 - Les 15 phrases qui suivent constituent autant de propositions concernant la synthèse chlorophyllienne. Indiquer par une croix, dans la case qui convient, si chacune d'entre elles est juste ou fausse.

R :

1 → F ; 2 → V ; 3 → F ; 4 → V ;

#### Propositions

- 1 - Les premières études sur la synthèse (ou assimilation chlorophyllienne) sont une conséquence directe de la première révolution industrielle (développement des applications de la machine à vapeur de 1770 à 1830).
- 2 - Elles ont été publiées en 1788 par le physiologiste genevois Jean Senebier et ont vu leur validité confirmée en 1798 par Nicolas Théodore de Saussure.
- 3 - Cette synthèse constitue l'un des principaux travaux de l'Ecole de Lavoisier (1743-1794) et de ses disciples (Priestley, mort en 1804 et Mayer qui a énoncé le principe de la conservation de l'énergie en 1842).
- 4 - Ces travaux ont montré que l'assimilation chlorophyllienne et la respiration animale sont deux processus antagonistes, c'est-à-dire aux conséquences inverses.
- 5 - La synthèse chlorophyllienne aurait plusieurs origines, dont l'une serait thermique : "l'effet de serre" ferait que les cellules végétales "s'ouvrent" sous l'action de la chaleur et arrivent ainsi à mieux capter le gaz carbonique de l'air ambiant.
- 6 - La seconde cause, associée à l'effet de serre serait le rayonnement UV du soleil (180 à 380 nm).
- 7 - La synthèse chlorophyllienne est provoquée par la lumière visible (380 à 750 nm) qui excite des empilements de molécules de chlorophylle contenues dans les cellules végétales.
- 8 - Cette excitation photonique est transmise au niveau de sites privilégiés (les photosystèmes I et II) où ont lieu les deux réactions photochimiques de décomposition de l'eau et de transfert d'une paire d'électrons ainsi que d'un proton sur le NDP<sup>+</sup> ; la réaction thermique (c'est-à-dire non photochimique) de réduction du dioxyde de carbone en un précurseur des sucres ayant lieu de son côté par l'intermédiaire du NADPH formé.
- 9 - La formation du dioxygène s'avère être ainsi une conséquence de la réduction du dioxyde de carbone conformément à l'équation :  

$$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{ O}_2 + [\text{HCHO}]$$
- 10 - Comme on le voit, la synthèse chlorophyllienne est une réaction en une seule étape.
- 11 - Au cours de cette synthèse, l'enzyme NADP<sup>+</sup>, espèce qui évolue vers NADPH sous l'action des protons et des électrons issus de la décomposition photochimique de l'eau, est régénérée.
- 12 - Pratiquement, la totalité du dioxygène de l'atmosphère actuelle provient des molécules d'eau impliquées dans la synthèse chlorophyllienne.
- 13 - Dans cette synthèse, la réduction du dioxyde de carbone n'est pas une réaction photochimique.
- 14 - De l'eau se forme parallèlement à la réduction du dioxyde de carbone.
- 15 - Au niveau de l'équation bilan, l'assimilation chlorophyllienne constitue un cas particulier d'une réaction entre le dioxyde de carbone, un accepteur d'hydrogène et un donneur d'hydrogène.

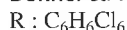
5 → F ; 6 → F ; 7 → V ; 8 → F ;  
 9 → V ; 10 → F ; 11 → F ; 12 → V ;  
 13 → F ; 14 → V ; 15 → F.

Nice, 1990-1991

### II - Les pesticides

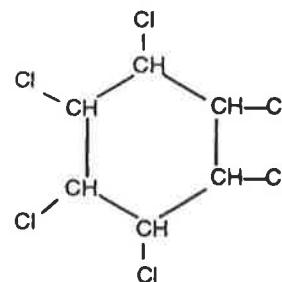
II-1 - Le lindane, est le nom commercial d'un insecticide dont le nom officiel est hexachlorocyclohexane, en toute rigueur : 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane.

Donner sa formule moléculaire :



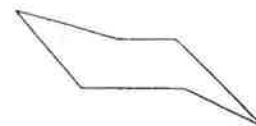
II-1-1 Écrire sa formule développée plane.

R :



II-1-2 - Dessiner la forme réelle du cycle (ou conformation) la plus stable.

R :

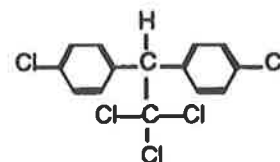


II-1-3 - La demi-vie du lindane est de 2 ans. Pourquoi est-ce préjudiciable à l'environnement ?

R : Persistance de la toxicité, rémanence

Amiens, Pau, 1989

II-2 - Le DDT est un insecticide de formule :



Il a permis d'enrayer les grandes épidémies (typhus, malaria...). Cependant, il constitue un danger à long terme. Au bout de 17 ans, il subsiste encore 39 % du DDT répandu dans le sol. L'Homme lui-même est contaminé. Dans les années 60-70, les graisses d'un Américain contenaient en moyen 12 ppm de DDT, celles d'un Français 5,2 ppm. Dans la plupart des pays industrialisés, son utilisation est donc interdite.

II-2-1 - A l'aide de la formule développée, justifiée le sigle DDT.

R : dichloro-diphényl-trichloroéthane.

II-2-2 - Donner la signification de ppm

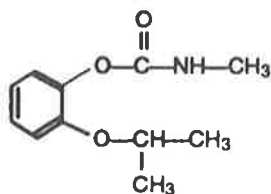
R : partie par million.

II-2-3 - Le DDT fut préparé pour la première fois en 1874 ? 1926 ? 1942 ? 1966 ?

R : préparé en 1874, utilisé pour la première fois en 1939 en Suisse contre les doryphores.

Paris - Dijon, 1989

II-3 - Le Baygon, est un autre insecticide utilisé actuellement. Sa formule semi-développée est la suivante :



Donner le nom des fonctions chimiques ou liaisons présentes dans ce composé.

R :  
 RCO-OR' fonction ester  
 R-O-R' fonction éther oxyde  
 -CO-NH- fonction amide  
 -O-CO-NH- fonction carbamate

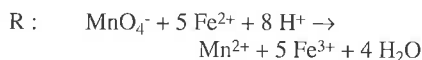
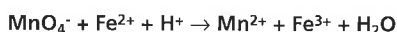
Paris, 1989

**II-4 - Poudre KB jardin**

On utilise une poudre KB jardin dans la lutte contre la chlorose. Cette poudre est conditionnée en paquet de 200 g qui contient 28 % en masse de Fe. On dose 100 mL d'une solution contenant 4 g de poudre par du permanganate de potassium de concentration  $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La masse molaire du fer est :  
 Fe = 56 g. mol<sup>-1</sup>.

II-4-1 - Compléter l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu

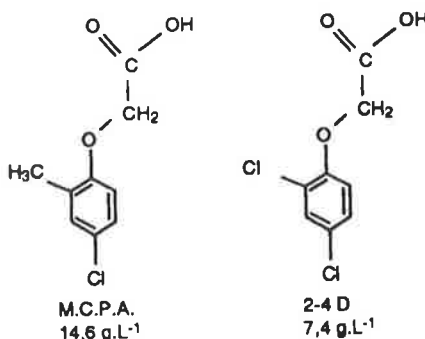


II-4-2 - Préciser l'oxydant et le réducteur  
 R : Oxydant  $\text{MnO}_4^-$  ; réducteur  $\text{Fe}^{2+}$

II-4-3 - Calculer le volume de permanganate ajouté au point d'équivalence du dosage de l'échantillon de poudre KB jardin : 8 cm<sup>3</sup> ? 80 cm<sup>3</sup> ? 800 cm<sup>3</sup> ?  
 R : 80 cm<sup>3</sup>

Limoges, 1989

II-5 - Le Géral, est un désherbant présent en bombe aérosol de 270 mL. Il associe deux produits actifs : le MCPA et



le 2-4 D.

II-5-1 - Calculer la concentration molaire du MCPA  
 R : 0,073 mol.L<sup>-1</sup>

II-5-2 - Calculer la concentration molaire du 2-4 D  
 R : 0,033 mol. L<sup>-1</sup>

Calculer les masses de MCPA et de 2-4 D contenues dans une bombe aérosol  
 R : ≈ 4 g de MCPA et 2 g de 2-4 D

Nice, Toulon, 1989

**II-6 Fongicides**

II-6-1 - Citer un fongicide très utilisé dans la lutte contre le mildiou  
 R : Le sulfate de cuivre (bouillie bordelaise, bouillie bourguignonne)

II-6-2 - Donner la composition chimique de la bouillie bordelaise  
 R :  $\text{CuSO}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

II-6-3 - Que signifie l'expression « soufre micronisé » ? Quelle est l'utilisation de ce soufre ?  
 R : Soufre réduit en poudre très fine, utilisé dans la lutte contre l'oïdium.

Toulouse, Nancy-Metz, 1989



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# CNRS Formation

au service de l'Entreprise

du 9 au 13 septembre 1996 à GIF-SUR-YVETTE (91)

du 16 au 20 septembre 1996 à CAEN (14)

du 23 au 26 septembre 1996 à STRASBOURG (67)

du 23 au 27 septembre 1996 à GIF-SUR-YVETTE (91)

du 30 septembre au 4 octobre 1996 à VILLEURBANNE (69)

du 7 au 11 octobre 1996 à ORSAY (91)

du 7 au 11 octobre 1996 à ORSAY (91)

**Bases et pratique des méthodes chromatographiques**

**Instrumentation nucléaire pour la détection des rayonnements**

**RMN haute résolution : méthodes multi-impulsionnelles et RMN 2 D**

**Bases et pratique des méthodes modernes d'électrophorèse**

**Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse**

**Spectrométrie de masse en chimie et biologie**

**Initiation aux méthodes de spectroscopie laser : applications à la chimie et à la biologie**

Catalogue, programme et inscriptions :

**CNRS Formation**

1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00