

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 9 : Chimie industrielle* (1re partie)

Pétrole – Énergie

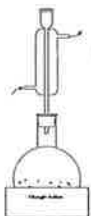
1- Protocole : dosage du plomb dans une essence

1.1- Extraction du plomb

Dans un ballon on met 50 cm³ d'essence et 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On adapte un réfrigérant à reflux et on fait bouillir pendant 30 minutes.

1.1.1 - Dessinez le montage

R :



1.1.2 - Vous disposez de ballons de capacités suivantes : 50, 100, 250, 500 et 1 000 cm³. Lequel choisissez-vous pour réaliser la manipulation ?

R : Celui de 250 cm³.

1.1.3 - Citez les deux sources principales de danger de cette manipulation.

R : Inflammation des vapeurs d'essence et explosion.
Projections d'acide concentré chaud.

Il s'est formé des composés chlorés du plomb insolubles en milieu organique et qui passent dans la phase aqueuse. On transvase le mélange dans une ampoule à décanter.

1.1.4 - Le plomb se trouve-t-il dans la couche supérieure ou dans la couche inférieure ?

R : Dans la couche inférieure.

On recueille la phase aqueuse dans un erlenmeyer.

1.1.5 - Que fait-on de la phase organique devenue inutile ?

R : On la verse dans un récipient pour déchets organiques inflammables.

Ensuite on évapore la phase aqueuse presque à sec dans l'erlenmeyer. Vers la fin, on ajoute avec précaution quelques cm³ d'acide nitrique concentré, pour éviter que les traces de produits organiques, inévitables, ne fassent un dépôt charbonneux.

1.1.6 - Expliquez en deux lignes, mais de façon précise, comment vous procédez pour évaporer la solution et ajouter l'acide nitrique.

R : Sous une hotte, piéger HCl à la sortie de l'erlenmeyer lors de l'évaporation, refroidir, puis verser l'acide goutte à goutte avec une pipette ordinaire.

Lorsque les premiers cristaux apparaissent (ils sont blancs), on arrête le chauffage et on laisse refroidir. Le produit blanc cristallise en totalité.

1.2 - Dosage du plomb

On dose les ions Pb²⁺ à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA, en présence d'orangé de xylénol comme indicateur coloré de fin de réaction. L'équation de la réaction peut s'écrire



1 mole d'EDTA fixe 1 mole de plomb ; Pb = 207 g.mol⁻¹

On dissout les cristaux blancs dans de l'eau et on ajuste le volume à 100 cm³ dans une fiole jaugée. On prélève 10 cm³ de cette solution dans un bécher.

1.2.1 - Avec quel instrument effectue-t-on ce prélèvement ?

R : Avec une pipette jaugée pour avoir la précision nécessaire.

On ajoute 2 gouttes d'orangé de xylénol et quelques cm³ d'une solution tampon pH = 4,7 qui stabilise le pH du milieu réactionnel dans une zone où la fixation du plomb par l'EDTA est complète. Le contenu du bécher est alors violet (couleur de l'indicateur complexé à Pb²⁺). A l'aide d'une burette, on verse une solution d'EDTA à 10⁻³ mol.L⁻¹, jusqu'au virage au jaune (couleur de l'indicateur non complexé). On a versé ainsi 9,7 cm³ d'EDTA.

1.2.2 - Quelle est la quantité de plomb contenue dans la prise d'essai de 10 cm³ ?

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

R : $9,7 \times 10^{-6}$ mole \rightarrow 2,00 mg

1.2.3 - Quelle est la quantité de plomb extraite de 50 cm³ d'essence ?

R : 20 mg.

1.2.4 - Quelle quantité de plomb contenait 1 litre d'essence ?

R : 0,4 g.

1.3 - Teneur en plomb des essences dans divers pays

La teneur maximale en plomb des essences dans la CEE est de 0,4 g/L. Un laboratoire a effectué dans des conditions strictement identiques les analyses d'essences de divers pays et a trouvé les volumes suivants d'EDTA. En déduire les teneurs en plomb de ces essences.

Provenance de l'essence	cm ³ d'EDTA	R : teneur en plomb (g/L)
RFA	3,6	0,15
Suède	3,6	0,15
Suisse	3,6	0,15
États-Unis	7,0	0,29
Japon	7,5	0,31
France	9,7	0,40
Italie	9,7	0,40
Canada	18,6	0,77
Afrique du Sud	20,3	0,84

Versailles, 1990

2 - Pots catalytiques

2.1 - Quels gaz, contenus dans le mélange sortant des moteurs à explosion, cherche-t-on à éliminer grâce à l'emploi des pots catalytiques ?

R : CO, hydrocarbures, oxydes d'azote NO_x.

2.2 - Quels types de réactions sont mises en jeu dans le pot catalytique ?

R : Oxydation en CO₂ et H₂O des gaz cités ci-dessus.

Réduction des oxydes d'azote en N₂.

2.3 - Sous quelle forme l'élément plomb est-il présent dans certaines essences ?

R : Plomb tétraéthyle ou tétraméthyle PbR₄.

2.4 - Pourquoi l'utilisation d'essences au plomb est-elle incompatible avec l'utilisation des pots catalytiques ?

R : Le plomb est un poison du catalyseur.

Aix-Marseille, 1989 - Amiens, 1989

3 - Combustibles

Par temps de brouillard, EDF brûle du fioul désulfuré dans ses centrales thermiques classiques.

3.1 - Que veut-on éviter ?

R : La formation de brouillard acide ne se dispersant pas dans l'atmosphère.

3.2 - L'usage d'un catalyseur pour avoir une oxydation maximale résout-il le problème ?

R : Non, car le SO₃ formé est encore plus agressif que le SO₂.

L'amenuisement des ressources naturelles a conduit à envisager le développement du dihydrogène comme combustible.

3.3 - Dans quels dispositifs est-il déjà largement utilisé ?

R : Combustible (propergol) de fusées.

3.4 - Comment peut-on le produire ?

R : Craquage ou conversion du gaz naturel.

Craquage catalytique de l'eau à haute température.

Électrolyse de l'eau.

3.5 - Quels avantages présente-t-il ?

R : Combustion «propre» sans résidu polluant.

3.6 - Quels inconvénients présente son usage ?

R : - Non liquéfiable économiquement il doit être comprimé (volume et poids importants des réservoirs).

- Danger d'explosion d'autant plus grands que ce gaz diffuse très facilement à travers les moindres porosités des réservoirs.

Bordeaux, 1989

4 - Essence

4.1 - La qualité d'une essence est caractérisée par son indice d'octane. Classer les 3 types d'hydrocarbures suivants par ordre d'indice décroissant :

- 1) aromatiques
- 2) alcanes linéaires
- 3) alcanes ramifiés.

R : 1), 3), 2).

Clermont-Ferrand, 1989

4.2 - Si l'indice d'octane d'une essence est égal à 80, celle-ci produit le même phénomène de cognement, à taux de compression identique, qu'un mélange contenant :

- | | | |
|---------------------------------------|---|--|
| a) 80 % d'isooctane et 20 % d'heptane | } | isooctane =
2,2,4-triméthyl-
pentane |
| b) 20 % d'isooctane et 80 % d'heptane | | |
| c) 20 % d'isooctane et 80 % d'octane. | | |

R : a).

4.3 - La majeure partie de l'essence provient du craquage catalytique. Quels types d'hydrocarbures sont obtenus par ce craquage, et pourquoi sont-ils utiles dans l'essence ?

R : Le craquage catalytique produit des alcanes ramifiés et un peu d'aromatiques, donc des essences à indice d'octane élevé.

4.4 - Citer 3 composés oxygénés pouvant être utilisés pour augmenter l'indice d'octane.

R : Méthanol, éthanol, MTBE (méthyltertiobutyléther).

Dijon, 1989

4.5 - Indiquer le sens de variation (↑, ↓, ≡) des propriétés d'un hydrocarbure quand on lui ajoute les additifs suivants :

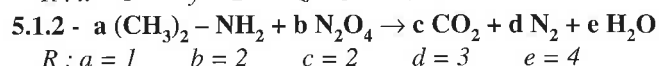
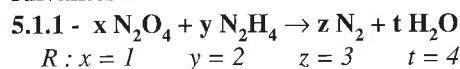
Additif	Méthanol	Éthanol	MTBE
Indice d'octane	↑	↑	↑
Pouvoir calorifique	↓	↓	≡
Prix de revient du carburant (hors taxes)	↑	↑	↑

Lyon 1989

5 - Propergols

Les propergols sont destinés à la propulsion de fusées de très grande masse. Ils sont le résultat d'un mélange en proportions très précises d'un combustible et d'un oxydant (le comburant). Le module lunaire Apollo II a été propulsé par « l'aérozine 50 » : mélange 50/50 en masse d'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de 1,1-diméthylhydrazine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) comme combustible d'une part, de tétraoxyde de diazote N_2O_4

($M = 92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) comme comburant liquide d'autre part.
5.1 - Donner les coefficients des équations de réaction suivantes :



5.2 - Si 2 200 kg d'aérozine 50 sont nécessaires pour décoller de la lune, quelle masse de N_2O_4 faut-il utiliser ?
R : 4 955 kg.

Rouen, 1989

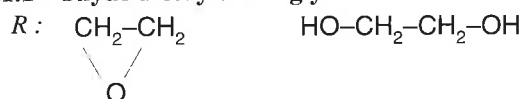
Chimie organique

1 - Chimie de l'éthylène

1.1 - Dérivés industriels de l'éthylène

A partir de l'éthylène on fabrique de nombreux produits, dont les suivants. Donner leurs formules.

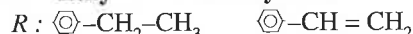
1.1.1 - Oxyde d'éthylène et glycol.



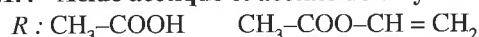
1.1.2 - 1,2-dichloroéthane et chlorure de vinyle.



1.1.3 - Éthylbenzène et styrène.



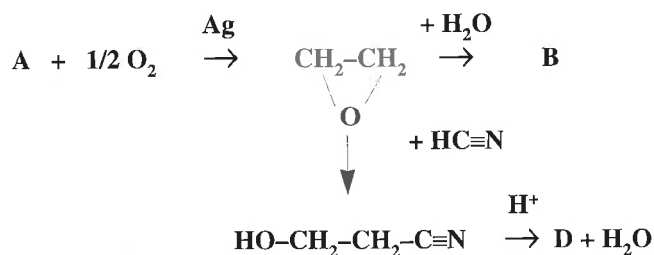
1.1.4 - Acide acétique et acétate de vinyle.



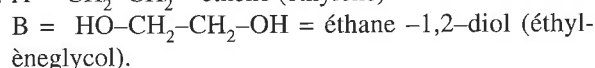
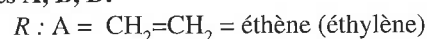
Nancy, 1990

1.2 - Oxyde d'éthylène

On considère l'enchaînement réactionnel suivant :



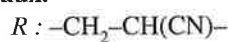
1.2.1 - Donner le nom et la formule chimique des composés A, B, D.



1.2.2 - B est le constituant essentiel d'un produit chimique qu'on trouve dans le commerce en tant que : détergent - antigel - médicament - engrais ?

R : antigel.

1.2.3 - A partir de D on fabrique une macromolécule connue sous forme de fibre textile. Donner son motif chimique, son nom chimique et un de ses noms commerciaux.



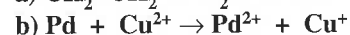
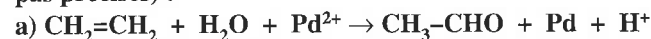
Polyacrylonitrile.

Fibre acrylique, Crylor, Orlon.

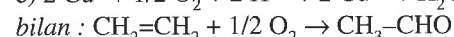
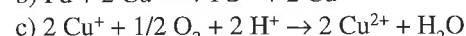
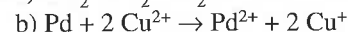
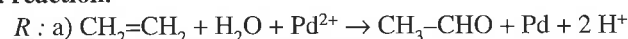
Toulouse, 1989

1.3 - Éthanal

Le procédé Wacker permet de fabriquer l'éthanal par oxydation de l'éthylène par l'oxygène en présence de PdCl_2 et de CuCl_2 . Il met en jeu les réactions suivantes (dans lesquelles les coefficients stoechiométriques ne sont pas précisés) :



Équilibrer ces 3 réactions, écrire l'équation-bilan et montrer que les ions Pd^{2+} et Cu^{2+} sont des catalyseurs de la réaction.



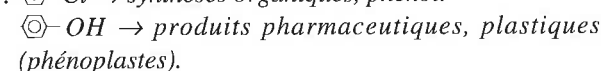
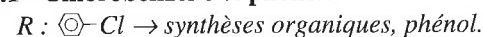
Les ions Cu^{2+} et Pd^{2+} sont régénérés et sont bien des catalyseurs.

Nancy, 1990

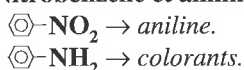
2 - Benzène

Le benzène est le premier terme de la série des cycles aromatiques. Il est le 3^e produit organique de gros tonnage derrière l'éthylène et le propylène. A partir du benzène on peut préparer notamment les produits suivants dont on donnera la formule et citera des applications.

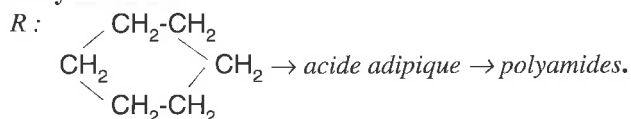
2.1 - Chlorobenzène et phénol.



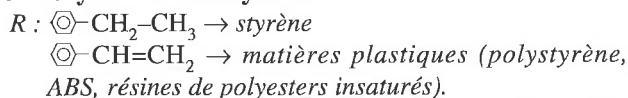
2.2 - Nitrobenzène et aniline.



2.3 - Cyclohexane.



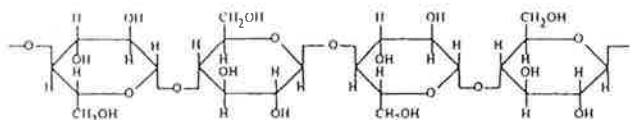
2.4 - Éthylbenzène et styrène.



Nancy-Metz, 1991

3 - Bois et papiers

Cette feuille de papier est constituée par un enchevêtrement de fibres obtenues par destructuration du bois. Ces fibres sont constituées de cellulose qui représente 50 % du bois. C'est un polymère de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$



$(3\ 500 < n < 10\ 000)$.

3.1.1 - A quelle famille appartient le monomère qui le constitue ?

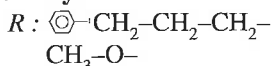
R : sucres (glucides, oses, osides).

3.1.2 - Comment appelle-t-on « n » ? Donner sa définition.

R : Degré ou indice de polymérisation (moyen).
 Nombre de motifs d'une molécule de polymère.

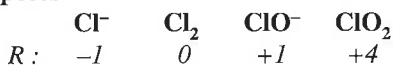
Le second constituant du bois est la lignine. C'est un polymère complexe contenant notamment des unités de type phénylpropyle et des groupes méthoxyles.

3.2 - Écrire les formules des groupes phénylpropyle et méthoxyle.



La pâte de cellulose obtenue par voie chimique est de couleur écrue. Pour de nombreuses utilisations il est nécessaire de la blanchir. Les premiers agents de blanchiment étaient le dichlore et l'hypochlorite de sodium.

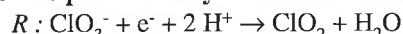
3.3 - Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces



3.4 - L'utilisation du dichlore lors du blanchiment a été récemment mise en cause, car il semble que le dichlore soit responsable de la formation de composés toxiques. Les papetiers sont donc amenés à modifier leur séquence

de blanchiment et utilisent d'autres agents blanchissants tels le dioxygène ou le dioxyde de chlore ClO_2 .

3.4.1 - Le dioxyde de chlore est obtenu par réduction du chlorate de sodium $\text{Na}^+\text{ClO}_3^-$ en milieu acide. Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondante.



3.4.2 - Citer une autre utilisation courante des chlorates

R : Désherbant, explosif.

3.5 - Dans nos sociétés de consommation, le problème des déchets solides prend de l'importance. Le papier sous toutes ses formes (journaux, emballages, etc.) représente une part notable de ces déchets et de nouvelles réglementations visant à le réutiliser font leur apparition. Pour utiliser les fibres contenues dans ces déchets, il faut, dans un premier temps, décrocher les particules d'encre à l'aide de tensio-actifs. Les fibres désencrées peuvent ensuite être blanchies avec, par exemple, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

3.5.1 - Quel est le nom de la solution aqueuse de H_2O_2 ?

R : Eau oxygénée.

3.5.2 - Quel est le caractère commun à tous ces agents de blanchiment de la pâte à papier ?

R : Ce sont des oxydants.

Concours national, 1991

4 - Fabrications diverses

Voici une liste de matières premières :

- a) acide salicylique
- b) corps gras (huiles, suifs)
- c) formol
- d) butan-1-ol
- e) saccharose
- f) latex d'hévéa
- g) anhydride acétique
- h) soude
- i) soufre
- j) urée
- k) huile de ricin (donnant l'acide 11-aminoundécanoïque)

Pour chacune des fabrications suivantes indiquer le ou les matières premières à utiliser.

R : Savon	b, h
Dissolvant (éthanoate de butyle)	d, g
Polyamide	k
Aspirine	a
Ébonite	f, i
Aminoplastes	c, j
Caramel	e

Toulouse, 1989