

24^{èmes} Olympiades Internationales de Chimie
11 au 12 juillet 1992,
Pittsburg PA et Washington DC (États-Unis)

Le compte-rendu des 24^{èmes} Olympiades Internationales de Chimie a été publié dans le bulletin de novembre 1992 (n° 748) ainsi que les sujets de l'épreuve de sélection des candidats représentant la France à Pittsburg. Nous publions ici les sujets des épreuves du concours international.

ÉPREUVE PRATIQUE

EFFETS DU CO₂ SUR LA SOLUBILITÉ

Le carbonate de calcium est un composé partiellement soluble dans l'eau, présent dans le calcaire, le marbre, la craie ou la calcite. En présence d'une eau souterraine en CO₂, le carbonate de calcium se dissout pour former, en pays calcaire, des cavités et des grottes.

Dans cette expérience, on déterminera la solubilité du carbonate de calcium dans une solution aqueuse saturée en dioxyde de carbone et dans une solution exempte de dioxyde de carbone. La concentration en Ca²⁺ sera déterminée par titration complexométrique avec une solution d'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) qu'il faudra en outre étalonner.

Mode opératoire pour déterminer la concentration en Ca²⁺

1. En utilisant les instructions ci-jointes, étalonner le pH-mètre.
2. Mesurer et noter le pH de la solution fournie. Celle-ci a été saturée avec du CaCO₃ solide et avec du CO₂ gazeux.
3. Dans une bouteille en plastique de 250 mL, filtrer toute la solution fournie pour éliminer tout le CaCO₃ en suspension. Boucher rapidement cette bouteille une fois la filtration terminée.

4. Ouvrir la bouteille juste le temps nécessaire pour mesurer et noter le pH de la solution filtrée, puis, reboucher la bouteille jusqu'au prochain usage.
5. Préparer trois erlenmeyers (flacons côniques) contenant chacun 25 mL de la solution mère. Après chaque prélèvement de 25 mL, reboucher la bouteille aussi rapidement que possible.
6. Ajouter 15 gouttes de HCl 6 M à chacun des trois erlenmeyers, tout en agitant. Tout précipité de CaCO_3 qui aurait pu se former devrait se dissoudre. Avant de passer à l'étape suivante, vérifier qu'il n'y a pas de CaCO_3 solide dans les trois erlenmeyers. S'il reste des particules solides, agiter davantage.

Les échantillons seront dosés à tour de rôle. On effectuera pour chacun les étapes 7 à 10.

7. Ajouter 5 mL de la solution tampon pH = 10 notée «pH 10 NH_3 buffer».
8. Ajouter 20 gouttes de la solution notée «0.001 M Mg^{2+} / EDTA^{4-} » dans l'erlenmeyer pour que l'indicateur fonctionne convenablement.
9. Ajouter 5 gouttes de l'indicateur Calmagite* dans l'erlenmeyer.
10. Avec la solution d'EDTA fournie (environ 0.01 M), titrer jusqu'à ce que la coloration passe du rouge au bleu. On pourra (avec de l'eau, du tampon, deux gouttes d'EDTA et de l'indicateur) préparer un échantillon de référence, pour aider à repérer le changement de couleur au point équivalent.

Chaque lecture de volume sur la burette devra être estimée à 0.01 mL près.

11. Une fois que les étapes 1 à 10 ont été réalisées et que le résultat en paraît satisfaisant, transvaser le reste de la solution filtrée à

* La calmagite est assez proche du NET par lequel elle peut être remplacée, mais dans ce cas le point d'équivalence est plus difficile à détecter ; la solution de NET doit être fraîchement préparée.
La calmagite figure au Merk Index sous la clef 1696.

l'étape 3 dans un bécher de taille convenable. Chauffer cette solution près du point d'ébullition et la maintenir à cette température pendant 5 minutes en agitant à l'aide d'un agitateur magnétique. Une vitesse d'agitation de «6» convient. Au début, une intensité de chauffage «HIGH» est nécessaire. On devrait voir un dégagement de CO_2 et une précipitation éventuelle de CaCO_3 .

12. A la fin des 5 minutes de chauffage, retirer le bécher de la plaque chauffante avec les pinces à bécher prévues à cet effet. Placer le récipient dans un bain de glace et laisser refroidir la solution jusqu'à la température de la pièce.
13. Une fois la solution refroidie, mesurer et noter le pH.
14. Filtrer la solution pour éliminer tout le CaCO_3 en suspension.
15. Préparer trois erlenmeyers contenant chacun 25 mL de la solution qui vient d'être filtrée. Ajouter environ 25 mL d'eau déionisée dans chacun des erlenmeyers, puis 15 gouttes de HCl 6 M.
16. Titrer chaque échantillon en suivant les étapes 7 à 10.

Mode opératoire pour étalonner l'EDTA

1. Peser précisément un échantillon d'environ 0.35 g de CaCO_3 sec (masse molaire 100,09 g/mol) dans le flacon à peser se trouvant dans le dessiccateur. Note : CaCO_3 est hygroscopique.
2. Ajouter 25 mL d'eau déionisée au CaCO_3 puis ajouter soigneusement 5 mL de HCl 6 M. Couvrir rapidement avec un verre de montre.
3. Quand tout le CaCO_3 s'est dissous, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter jusqu'au trait de jauge.
4. Préparer trois erlenmeyers contenant chacun 25 mL de cette solution de Ca^{2+} .
5. Titrer chaque échantillon en effectuant successivement les étapes 7 à 10.

Feuille de réponse à remplir par le candidat.

1. (8 points)

a. Quel est le pH de l'échantillon dans l'étape 2 ?

.....

b. Quel est le pH de la solution filtrée dans l'étape 4 ?

.....

c. Quel est le pH de la solution refroidie dans l'étape 13 ?

.....

2. (16 points)

a. Quelle masse de CaCO_3 avez-vous pesée pour étalonner l'EDTA ?

.....

b. Calculer le volume moyen d'EDTA utilisé pour titrer la solution étalon de Ca^{2+} ? Dans les espaces prévus à cet effet, indiquer les valeurs des volumes mesurés lors de chaque titration, qui ont été utilisées pour calculer cette moyenne.

.....

.....

.....

moyenne :

c. Quelle est la concentration de la solution d'EDTA ainsi étalon-
née ?

.....

Indiquer toutes les étapes du calcul, sur une feuille en annexe.

3. (10 points)

a. Calculer le volume moyen d'EDTA utilisé pour titrer l'échan-
tillon saturé en CaCO_3 et en CO_2 . Dans les espaces prévus à
cet effet, indiquer les valeurs des volumes mesurés lors de
chaque titration, qui ont été utilisées pour calculer cette
moyenne.

.....

.....

.....

moyenne :

- b. Quelle est la solubilité du carbonate de calcium (exprimée en molarité) dans une solution saturée en CO_2 ?

.....

Indiquer toutes les étapes du calcul, sur une feuille en annexe.

4. (10 points)

- a. Calculer le volume moyen d'EDTA utilisé pour titrer l'échantillon saturé en CaCO_3 et ne contenant plus de CO_2 ? Dans les espaces prévus à cet effet, indiquer les valeurs des volumes mesurés lors de chaque titration, qui ont été utilisées pour calculer cette moyenne.

.....

.....

.....

moyenne :

- b. Quelle est la solubilité du carbonate de calcium (exprimée en molarité) dans une solution ne contenant pas de CO_2 ?

.....

Indiquer toutes les étapes du calcul, sur une feuille en annexe.

5. (8 points)

- a. Énumérer toutes les espèces ioniques dont la concentration croît lors de la dissolution de CaCO_3 dans l'eau pure :

.....

- b. Parmi les deux solutions saturées en CaCO_3 décrites ci-dessous, quelle est celle dont la concentration en $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ est la plus élevée ? Entourer la réponse correcte :

Une solution obtenue en dissolvant jusqu'à saturation $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dans de l'eau saturée en CO_2 .

Une solution obtenue en dissolvant jusqu'à saturation $\text{CaCO}_3(\text{s})$ dans de l'eau ne contenant pas de CO_2 .

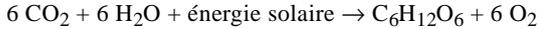
- c. La solubilité de CaCO_3 devrait-elle augmenter ou décroître dans une solution dont on a éliminé CO_2 ? Entourer la réponse correcte :

augmente diminue ne change pas

ÉPREUVE THÉORIQUE

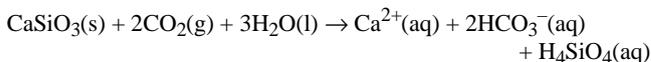
1. (10 points)

Les diatomées sont des micro-organismes vivant dans les océans ; elles constituent une source de nourriture abondante. Elles produisent des hydrates de carbone à partir de dioxyde de carbone et d'eau par photosynthèse :



- a.* Pendant les 5 premières années de leur vie, les baleines bleues voient leur masse augmenter de 75 kg par jour. Pour cela, elles doivent manger chaque jour une masse de krill 10 fois supérieure. Pour produire 1,0 kg de krill, le krill doit consommer 10,0 kg de diatomées. En admettant que l'augmentation de masse de la baleine pendant les 5 premières années de sa vie est due à la consommation d'hydrates de carbone ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), déterminer le volume de CO_2 à pression et température standards (0°C , 1,00 atm, 101 kPa) qui doit être utilisé par les diatomées pour produire les hydrates de carbone nécessaires à une baleine bleue pendant les 5 premières années de sa vie.
- b.* (i) 0,23 mL de CO_2 sont dissous par litre d'eau de mer (24°C et 1,00 atm, 101 kPa). Si les diatomées pouvaient complètement capter le dioxyde de carbone de l'eau qu'elles filtrent, quel volume d'eau devraient-elles filtrer pour produire les hydrates de carbone nécessaires à une baleine bleue pendant les 5 premières années de sa vie ?
- (ii) Quelle fraction du volume total des océans faut-il utiliser pour fournir le dioxyde de carbone nécessaire aux 5 premières années de croissance de 1000 baleines bleues ? Le volume des océans est de $1,37 \times 10^{18} \text{ m}^3$.
- c.* 3 % de la masse d'une baleine adulte de $9,1 \times 10^4 \text{ kg}$ sont constitués d'azote. Quelle masse maximale de NH_4^+ est fournie aux organismes marins quand une baleine bleue de $9,1 \times 10^4 \text{ kg}$ meurt ?
- d.* 18 % de la masse d'une baleine de $9,1 \times 10^4 \text{ kg}$ sont constitués de carbone. Le carbone peut retourner dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de carbone, puis est éliminé de l'atmosphère

lors du processus d'érosion de roches contenant du silicate de calcium



Quelle est la masse maximale, en grammes, de CaSiO_3 qui peut être détruite par le dioxyde de carbone produit par la décomposition de 1000 baleines bleues (estimation du nombre de baleines mourant chaque année) ?

2. (12 points)

Beaucoup de rivières coulent dans des régions où l'on trouve des mines de charbon ou de minerais métalliques. Au passage, ces rivières s'acidifient et s'enrichissent en ions fer et ions sulfate, qui se retrouvent dissous en fortes concentrations. Ceci résulte de l'action de l'air ou des eaux riches en oxygène sur les minerais contenant du soufre. Le plus commun de ces minerais est la pyrite, FeS_2 , dans laquelle l'état d'oxydation du fer est +2. Quand les rivières riches en fer se jettent dans d'autres eaux, le fer dissous précipite sous forme de goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$, qui recouvre le lit des rivières, et l'eau reste acide.

- Dessiner la structure de Lewis illustrant la liaison dans l'ion S_2^{2-} avec tous les électrons de valence.
- Écrire et équilibrer l'équation chimique montrant comment des ions hydrogène (H^+) sont produits dans une rivière, lors de l'oxydation de la pyrite en ions fer(II) et sulfate dissous.
- Écrire et équilibrer une équation chimique montrant combien d'ions hydrogène supplémentaires sont produits quand le fer(II) est oxydé en goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$, qui précipite.
- En supposant que la pyrite est complètement transformée en $\text{FeO}(\text{OH})$, combien de moles de pyrite faudrait-il pour que les ions hydrogène produits par cette réaction amènent un litre d'eau pure à un $\text{pH} = 3$? On négligera la formation d'ions HSO_4^- .
- La concentration en fer(II) dans une rivière est de 0.00835 M. Au niveau d'un étranglement, la rivière se jette dans un lac avec un débit de 20,0 litres par minute. L'eau de cette rivière est suffisamment aérée pour que 75 % du fer(II) soient oxydés en fer(III). Le pH du lac est suffisamment élevé ($\text{pH} > 7$) pour que le fer(III) précipite immédiatement sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

qui se transforme au cours du temps en Fe_2O_3 . Quelle masse de Fe_2O_3 sera déposée au fond du lac au bout de deux ans ?

3. (8 points)

L'alcool coniférylique, de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, est constituant de l'essence de pin.

a. L'alcool coniférylique n'est soluble ni dans l'eau, ni dans NaHCO_3 aqueux. Une solution de Br_2 dans CCl_4 se décolore quand on y additionne de l'alcool coniférylique, avec formation de **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$). L'ozonolyse réductrice de l'alcool coniférylique donne la vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde), et **B** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

L'alcool coniférylique réagit avec le chlorure de benzoyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) en présence de base pour donner **C** ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$). Ce produit décolore rapidement une solution de KMnO_4 , et il est insoluble dans NaOH dilué.

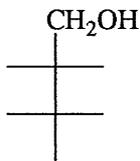
L'alcool coniférylique réagit avec HBr à froid pour donner **D** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$).

A chaud, HI convertit ArOR en ArOH et RI . L'alcool coniférylique, réagit ainsi avec un excès de HI à chaud, pour donner CH_3I et **E** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{I}$).

CH_3I en solution aqueuse basique réagit avec l'alcool coniférylique pour donner **F** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$), qui est insoluble dans les bases fortes, et décolore une solution de Br_2 dans CCl_4 .

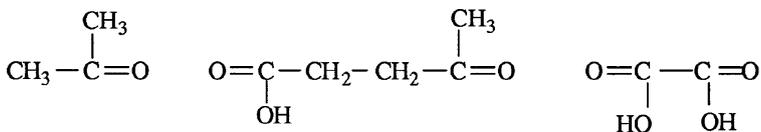
Établir et dessiner les structures des composés **B** – **F**, et celle de l'alcool coniférylique.

b. Le composé **A** peut exister sous forme de plusieurs stéréoisomères. Dessiner la formule du composé **A**. Indiquer chaque centre chiral de **A** à l'aide d'un astérisque. Dessiner la projection de Fischer, en s'inspirant du modèle donné ci-dessous, pour tous les stéréoisomères. Donner la configuration absolue R ou S pour chaque centre chiral.



4. (8 points)

L'oxydation d'un alcool terpénique **A** ($C_{10}H_{18}O$) conduit soit à un aldéhyde à 10 atomes de carbone, soit à un acide carboxylique également à 10 atomes de carbone. La réaction d'une molécule **A** avec 2 molécules de brome donne une molécule **B** ($C_{10}H_{18}OBr_4$). L'ozonolyse oxydante de **A** donne trois composés, à savoir :



Le composé **A** peut réagir avec HBr pour donner plusieurs composés, dont deux bromures non cycliques de formule $C_{10}H_{17}Br$.

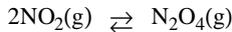
- Donner la structure de **A**.
- Donner la structure de **B**.
- Donner la structure des deux bromures non cycliques de formule $C_{10}H_{17}Br$.
- Proposer un mécanisme pour la formation des deux bromures de la question c., en utilisant des formules développées.

5. (8 points)

Le dioxyde d'azote est l'un des nombreux oxydes d'azote existant dans l'atmosphère. Il peut se dimériser pour donner $N_2O_4(g)$.

- Dessiner une structure de Lewis, faisant apparaître les liaisons et les électrons présents dans $NO_2(g)$, en utilisant le concept de résonance si nécessaire. Ce gaz est paramagnétique.
- $N_2O_4(g)$ n'est pas paramagnétique. Dessiner de même sa structure de Lewis.
- A 298 K, le ΔG° de formation de $N_2O_4(g)$ est $98,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, alors que celui de $NO_2(g)$ est de $51,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Partant d'une mole de $N_2O_4(g)$, à 1,00 atm et 298 K, calculer la quantité de $N_2O_4(g)$ qui sera décomposée si la pression totale est maintenue constante à 1,00 atm et la température maintenue à 298 K.

- d. Le ΔH° de la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ est de $+ 58,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A quelle température la fraction de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ décomposée sera-t-elle double de celle calculée en c. ? On considérera que l'entropie et l'enthalpie ne varient pas avec la température.
- e. La dissociation de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$ est une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse est $5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Quel sera le temps nécessaire pour que 20 % du $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ initial se décompose ?
- f. La dimérisation de $\text{NO}_2(\text{g})$ en $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ est une réaction du second ordre dont la constante de vitesse est $9,8 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 298 K. En utilisant le fait que la réaction inverse est une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse est $5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à 298 K, calculer la constante d'équilibre en concentrations K_c à 298 K de la réaction.



6. (10 points)

La proportion de dioxyde de carbone dans l'atmosphère a augmenté considérablement durant ce siècle ; on prévoit qu'elle continuera à augmenter. On s'attend à ce qu'en l'an 2020, la pression partielle de CO_2 soit d'environ $4,40 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ($4,44 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}$). On dispose des données suivantes :

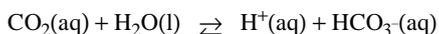
– La constante de la loi de Henry pour CO_2 dans l'eau à 25°C , et sous une pression totale de 1,00 atm (101 kPa), est de $0,0343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ ($3,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

– Les grandeurs thermodynamiques, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C , sont :

	ΔG°_f	ΔH°_f
$\text{CO}_2(\text{aq})$	– 386,2	– 412,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	– 237,2	– 285,8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	– 587,1	– 691,2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0,0	0,0

On considérera que la température est de 25°C et que la pression totale est de 1,00 atm (101 kPa).

a. Calculer K pour la réaction :



b. Calculer, en mol.L⁻¹, quelle sera, en l'an 2020, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans de l'eau distillée en équilibre avec l'atmosphère.

c. Calculer le pH de la solution obtenue en b.

d. Calculer la variation d'enthalpie pour la réaction entre CO₂(aq) et H₂O.

e. On augmente la température d'une solution aqueuse de CO₂ en équilibre avec l'atmosphère, tout en maintenant constante la concentration en CO₂ dissous.

Prévoir si le pH augmente diminue

(Entourer la bonne solution)

7. (12 points)

Les eaux vives qui s'écoulent dans Chesapeake Bay gonflent en volume avec les pluies du printemps. Cet apport d'eaux vives dans la baie entraîne une diminution de la salinité dans les parcs à huîtres. La concentration minimale en ions chlorure nécessaire dans les parcs, pour une croissance normale des huîtres, est de 8 ppm (8 mg.L⁻¹).

a. Après une semaine de fortes pluies, l'analyse suivante des eaux de la baie est effectuée : à un échantillon de 50,00 mL d'eau de la baie, on ajoute quelques gouttes de K₂CrO₄ comme indicateur. L'échantillon est alors titré avec 16,16 mL d'une solution 0,00164 M d'AgNO₃. La fin de la titration est indiquée par l'apparition d'un précipité rouge brique.



(i) Quelle est la concentration molaire des ions chlorure dans l'échantillon ?

(ii) L'eau contient-elle suffisamment d'ions chlorure pour une croissance normale des huîtres ? Entourer la bonne réponse, et détailler les calculs.

OUI NON

- (iii) Écrire et équilibrer l'équation de la réaction entre l'échantillon et la solution titrante.
- (iv) Écrire et équilibrer l'équation ionique décrivant la réaction responsable du changement de couleur en fin de titration. Entourer dans cette équation la formule du composé rouge brique.
- (v) La concentration en ions chromate au point d'équivalence est 0,020 M. Calculer la concentration des ions chlorure en solution lorsque le précipité rouge brique se forme.
- (vi) Pour que cette titration soit efficace, la solution à titrer doit être neutre ou légèrement basique. Écrire et équilibrer l'équation de la réaction concurrente qui peut se produire en milieu acide et peut empêcher l'observation du point d'équivalence.
- b. Si l'échantillon initial est acide, une solution tampon est ajoutée à la solution à titrer, afin d'en ajuster le pH. On considère que le pH de l'échantillon d'eau de la baie est 5,100, ce qui est trop acide pour effectuer l'analyse correctement.
- (i) Parmi les tampons énumérés ci-dessous, choisir celui qui permettra d'établir et de maintenir un pH de 7,200 en milieu aqueux.

On considère que le tampon ne réagit ni avec l'échantillon ni avec la solution titrante.

Tampon	K_a de l'acide faible à 25°C
1 - Acide lactique 0,1 M / lactate de sodium 0,1 M	$1,4 \times 10^{-4}$
2 - Acide acétique 0,1 M / acétate de sodium 0,1 M	$1,8 \times 10^{-5}$
3 - Dihydrogénophosphate de sodium 0,1 M / hydrogénophosphate de sodium 0,1 M	$6,2 \times 10^{-8}$
4 - Nitrate d'ammonium 0,1 M / ammoniac 0,1 M	$5,6 \times 10^{-10}$

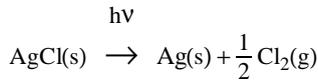
Entourer le numéro du tampon choisi et indiquer les calculs conduisant à ce choix.

- (ii) Pour le tampon choisi en (i), calculer la masse d'acide faible et celle de base conjuguée qu'il faut dissoudre dans l'eau distillée pour préparer 500 mL de tampon de pH = 7,200.

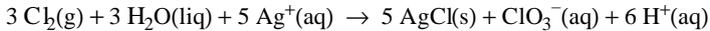
- c. La concentration en ions chlorure, dans un autre échantillon de 50,00 mL d'eau de la baie, a été déterminée par la méthode de Volhard. Dans cette méthode, un excès d'AgNO₃ est ajouté à l'échantillon. L'excès d'Ag⁺ est alors titré à l'aide d'une solution étalonnée de KSCN, avec formation d'un précipité d'AgSCN.

Il faut 27,46 mL de solution 1,41 × 10⁻³ M de KSCN pour titrer l'excès d'Ag⁺ résultant de l'addition de 50,00 mL d'une solution 0,00129 M d'AgNO₃ à l'échantillon d'eau de la baie. Calculer la concentration en ions chlorure de cette eau.

- d. Dans les eaux naturelles dont la concentration en ions chlorure est beaucoup plus grande, la concentration en Cl⁻ peut être déterminée par gravimétrie, après précipitation de Cl⁻ sous la forme d'AgCl. Cependant deux réactions viennent compliquer cette méthode. Tout d'abord AgCl subit une photo-décomposition selon l'équation suivante :



De plus, si cette photo-décomposition se produit en présence d'un excès d'Ag⁺, on observe également la réaction suivante :



Un échantillon de 3,000 g d'AgCl est en contact avec une solution contenant Ag⁺(aq). Les réactions de photo-décomposition ci-dessus affectent 0,0100 g de cet échantillon. Calculer la masse finale du solide obtenu à la suite de ces réactions.

8. (10 points)

On fournit sur une feuille à part, trois diagrammes de Pourbaix : un pour l'eau, un pour l'azote et un pour le manganèse. Les limites du diagramme de l'eau ont été reportées sur les autres diagrammes sous forme de lignes pointillées (.....).

- a. Écrire la formule de l'espèce azotée prédominante dans les lacs riches en oxygène à pH normal (pH voisin de 6,0).
- b. Écrire la formule du dérivé prédominant du manganèse dans les lacs fortement appauvris en oxygène, riches en composés organiques et très basiques (pH voisin de 12,0).

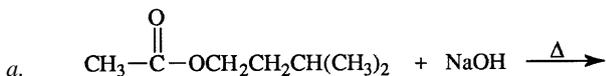
- c. On trouve souvent dans les puits une eau claire, légèrement acide (pH voisin de 5,0) formant, quand elle séjourne dans un récipient, un dépôt solide noir contenant du manganèse.
- Écrire la formule chimique du solide noir.
 - Écrire la formule de l'espèce contenant du manganèse que l'on trouve dans l'eau souterraine présente dans les puits.
- d. Suivant les diagrammes de Pourbaix, certaines des formes chimiques du manganèse devraient oxyder $\text{NH}_3(\text{aq})$ ou $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ en $\text{N}_2(\text{aq})$. Dans la liste suivante, entourer les dérivés de Mn qui peuvent être à l'origine de cette oxydation.
- $$\text{Mn} \quad \text{Mn}(\text{OH})_2 \quad \text{Mn}^{2+} \quad \text{Mn}_3\text{O}_4 \quad \text{Mn}_2\text{O}_3 \quad \text{MnO}_2 \quad \text{MnO}_4^{2-} \quad \text{MnO}_4^-$$
- e. Le permanganate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{MnO}_4^-$ est un sel bien connu ; le manganate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$, l'est moins.
- Écrire et équilibrer l'équation de décomposition de NH_4MnO_4 en MnO_2 et N_2 .
 - Écrire et équilibrer l'équation de décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ en Mn et N_2 .
- f. Les diagrammes de Pourbaix peuvent aussi s'appliquer qualitativement aux solides. Est-il dangereux de broyer ensemble dans un mortier :
- Du nitrate de potassium et du manganèse métallique ?
Entourer la bonne réponse OUI NON
 - Du nitrate de potassium et du dioxyde de manganèse ?
Entourer la bonne réponse OUI NON
- g. Le potentiel standard E° du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ est de + 1,692 V. En appliquant la formule de Nernst, calculer le potentiel à 25°C d'une solution à 0,00100 M MnO_4^- à pH = 4,0.

9. (12 points)

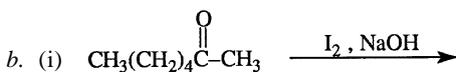
Les phéromones sont des composés chimiques (ou des mélanges de certains composés chimiques) sécrétés par les insectes et d'autres animaux pour transmettre des messages à leurs congénères. Ils provoquent ainsi des réponses spécifiques chez ceux-ci. Le problème ci-après présente des réactions couramment utilisées pour identifier la structure de phéromones. Dans chaque cas, donner la

(ou les) structure(s) des molécules organiques formées. Indiquer les isomères géométriques (cis - trans) quand il y a lieu, dans la partie e. Les autres stéréoisoméris peuvent être ignorées.

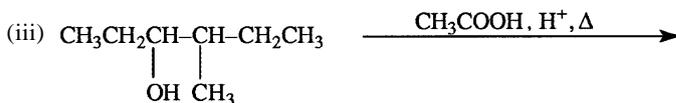
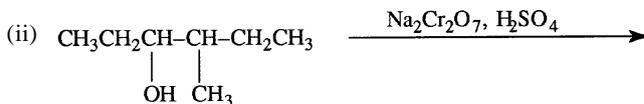
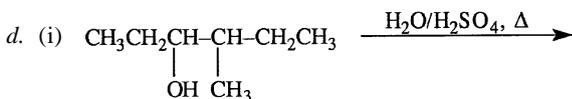
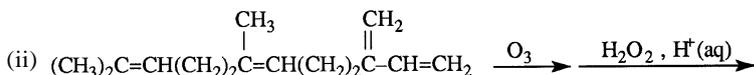
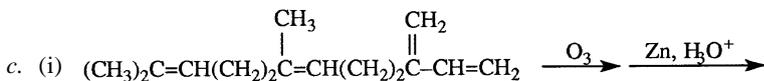
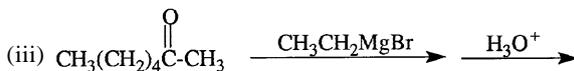
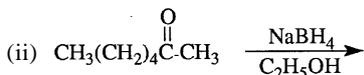
Noter que si deux flèches de réaction se suivent sur la même ligne de texte, seul le produit final est demandé. De plus, un chauffage sera indiqué par la lettre grecque Δ .



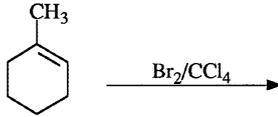
Acétate d'isoamyle, phéromone d'alarme des abeilles



2-Heptanone, phéromone d'alarme de la fourmi

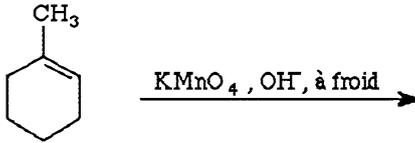


- e. (i) Le composé suivant se trouve souvent dans les extraits de phéromones.

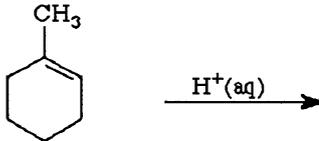


Rappel : indiquer les isomères cis-trans pour tout l'exercice 9.c.

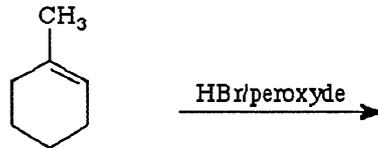
(ii)



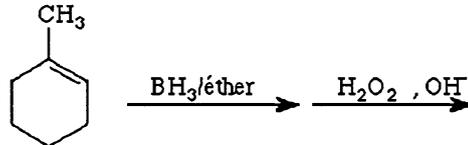
(iii)



(iv)



(v)



(vi)

