

CHIMIE

Durée: 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

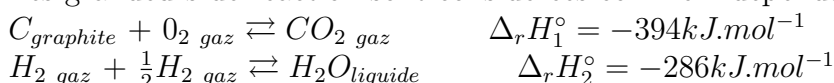
Les différentes parties de ce problème de chimie sont en relation avec la lutte contre la pollution de l'eau par les hydrocarbures.

Les trois parties du problème sont indépendantes.

I. Combustion des hydrocarbures

Données (à 298 K et sous une pression de 1,0 bar)

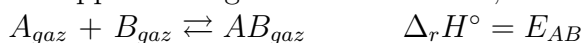
Les grandeurs de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.



$$\Delta_r H_3^\circ = -711 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{enthalpie de sublimation du graphite}$$

$$\Delta_r H_4^\circ = +38 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{enthalpie de vaporisation du toluène}$$

On appelle énergie de la liaison AB, l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation-bilan



Liaison	H-H	C-H	C-C	C=C
Energie de liaison en kJ.mol ⁻¹	-432	-411	-338	-591

Toluène : densité 0,87 et masse molaire moléculaire 92 g.mol⁻¹.

I.1. Ecrire l'équation-bilan de combustion d'une mole de toluène (ou méthylbenzène) liquide en dioxyde de carbone gazeux et en eau liquide.

I.2. A l'aide des données fournies, établir un cycle thermodynamique permettant de calculer l'enthalpie standard de combustion d'une mole de toluène (ou méthylbenzène) liquide. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de combustion d'une mole de toluène (ou méthylbenzène) liquide en oxyde de carbone gazeux et en eau liquide. Les calculs peuvent être présentés en utilisant directement les valeurs numériques correspondent aux enthalpies standard des réactions écrites).

I.3. L'expérience montre que l'enthalpie standard de combustion du toluène liquide est égale à -3960 kJ.mol⁻¹. Comment interpréter l'écart avec le résultat de la question précédente ?

I.4. Calculer la chaleur dégagée par la combustion de 1000 litres de toluène, à 298 K et sous une pression de 1 bar.

I.5. Quelles peuvent être les conséquences pour la flore et pour la faune d'un feu d'hydrocarbures en mer ?

II. Demande chimique en oxygène d'une eau polluée

Dans les premières heures après le déversement d'hydrocarbures sur la mer, on constate que les composés les plus légers s'évaporent rapidement. Une partie cependant se dissout dans l'eau de mer et se dépose dans les sédiments marine. Des mesures régulières de la demande chimique en oxygène de l'eau prélevée au voisinage des côtes permet de suivre l'évolution de la dégradation des hydrocarbures.

Données $\frac{RT}{F \ln 10} = 0.06 \text{ V}$

Potentiel standard d'oxydo-reduction à 298 K et à pH = 0 en milieu sulfurique.

couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
E°/V	1,33	0,68

Produit de solubilité $\text{p}K_{s1}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,8$ et $\text{p}K_{s2}(\text{AgCl})=9,7$

Masse molaire moléculaire : toluène $92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et dioxygène $32\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide : $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Pour calculer la DCO ou demande chimique en oxygène on a respecté le protocole proposé par la norme française NF T90-101 octobre 1988. Le résumé de ce protocole est rappelé dans les lignes suivantes :

Prélever 10,0 mL d'eau. Ajouter 5,0 mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration égale à $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de sulfate de mercure II. Ajouter 15,0 mL d'acide sulfurique concentré en présence de sulfate d'argent (catalyseur), et porter à ébullition à reflux pendant deux heures. Récupérer la solution puis doser l'excès de dichromate de potassium avec une solution de sulfate de fer II de concentration égale à $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.1.a. Ecrire l'équation-bilan d'oxydation du toluène par le dioxygène.

II.1.b. Sous l'action des ions dichromate en milieu acide, le carbone des matières organiques est oxydé en dioxyde de carbone. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation en supposant que la matière organique n'est constituée que de toluène.

II.2. Pour catalyser la réaction, on ajoute du sulfate d'argent. Les ions chlorure éventuellement présents peuvent être gênants. Pourquoi ? Justifier la réponse par une équation-bilan dont on calculera la constante. L'addition de sulfate de mercure II permet de complexer les ions chlorure.

II.3.a. L'excès d'ions dichromate est titré par les ions fer II. Ecrire l'équation-bilan de la réaction rapportée à une mole d'ions dichromate. Calculer la constante thermodynamique de la réaction.

II.3.b. Dans le cas d'un dosage potentiométrique, préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées. (Aucun détail technologique n'est demandé).

II.4.a. Un dosage réalisé dans les conditions précédentes a conduit à verser à l'équivalence $7,1\text{cm}^{-3}$ de solution de fer II. En déduire la quantité de dichromate de potassium utilisé pour oxyder la matière organique.

La DCO ou demande chimique en oxygène est définie comme étant la masse de dioxygène dissous par litre de solution, exprimée en milligrammes par litre, équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension, lorsqu'on traite l'échantillon avec cet oxydant dans les conditions définies par le protocole.

II.4.b. Utiliser les résultats des questions 2.1.a et b pour calculer la DCO.

II.4.c. En assimilant la matière organique à du toluène, calculer la masse de toluène dissous par litre d'eau.

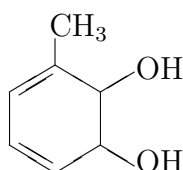
III. Biodégradation des hydrocarbures

Données

masse molaire atomique H : 1 g.mol⁻¹, C : 12 g.mol⁻¹, O : 16 g.mol⁻¹

De nombreuses bactéries, levures ou même algues sont capables de biodégrader les hydrocarbures. Les mécanismes de dégradation sont très complexes mais commencent toujours par une série d'oxydations.

C'est le cas du toluène (ou méthylbenzène), oxydé par une bactérie en un α -diol cis dextrogyre A₁, correspondent à la formule semi-développée A :



III.1.a. Représenter de manière explicite, les deux molécules qui peuvent correspondre à A₁. Préciser les configurations absolues des carbones asymétriques.

III.1.b. Afin de déterminer la structure de la molécule dextrogyre, on hydrogène la molécule dextrogyre en présence de palladium. Combien de composés peut-on, a priori, obtenir à partir de la molécule A₁ dextrogyre ? Préciser leurs relations de stéréoisométrie.

III.1.c. Les fonctions alcool de A peuvent être oxydées partiellement et intervenir dans la suite de dégradations. Ecrire la formule semi-développée du composé oxydé B obtenu et la demi-équation redox correspondant au couple B/A.

Le processus de dégradation observé au début du déversement de pétrole s'arrête rapidement car les bactéries consomment l'oxygène et le carbone disponibles mais ne trouvent pas assez d'azote et de phosphore pour se développer. Un des traitements consiste à répandre sur la nappe des engrais. On utilise actuellement une micro-émulsion à base essentiellement d'acide oléique et d'urée.

III.2.a. Donner la formule brute de l'acide oléique sachant qu'il ne contient que les éléments carbone, hydrogène et oxygène, qu'il contient moins de 20 atomes de carbone et que les pourcentages massiques en carbone et hydrogène sont respectivement égaux à 76,60 et 12,06. Possède-t-il une ou des insaturation(s) ?

III.2.b. Une coupure oxydante de la (ou des) liaison(s) insaturée(s) par l'ozone conduit, après hydrolyse, à deux composés linéaires, ayant le même nombre de carbone; l'un est un monoacide carboxylique, l'autre un diacide. En déduire une formule semi-développée de l'acide oléique.

III.2.c. Présenter brièvement une technique permettant de séparer et d'identifier les deux acides obtenus.

III.2.d. Pour connaître sans ambiguïté la formule développée de l'acide oléique, on réalise une bromation de l'acide, sans catalyseur, dans le tétrachlorométhane. On obtient un couple d'énantiomères du type (R,R) et (S,S). Rappeler le mécanisme de la réaction et donner la formule développée de l'acide oléique.

III.2.e. Expliquer brièvement comment cet acide gras peut rester en contact avec la nappe de pétrole dispersé dans l'eau.

