CONCOURS DE RECRUTEMENT DE PROFESSEUR **PCEA**
CERTIFIÉ DE L'ENSEIGNEMENT AGRICOLE

SESSION 2013

Section : **Physique et chimie**
Concours : EXTERNE

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE N°2

(Coefficient 2 : - Durée : 5 heures)

ÉTUDE D'UN THÈME

Matériel(s) et document(s) autorisé(s) : *calculatrice*

(Ce document comporte 19 pages)

Au cours de l'épreuve, la calculatrice est autorisée pour réaliser des opérations de calcul, ou bien pour élaborer une programmation, à partir des données fournies par le sujet.

Tout autre usage est interdit.

Le candidat est invité à répondre aux questions qui lui sont posées en rappelant leur numérotation.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.
Les différentes parties de chaque problème (ainsi que de nombreuses questions au sein de chaque partie) peuvent généralement être traitées de manière indépendante les unes des autres. Il est donc fortement conseillé de lire toutes les questions.

AU FIL DE L'EAU

L'eau est le plus précieux trésor de la planète Terre. Sans eau, il ne peut y avoir de vie…

L'eau se répartit dans divers réservoirs ouverts, sièges de transferts incessants. Le cycle naturel de l'eau distingue la partie atmosphérique et la partie terrestre. Sous l'effet de l'évaporation des océans et de la respiration des êtres vivants, l'eau se retrouve sous forme de vapeur dans l'atmosphère. L'air humide se refroidit et l'eau se condense au niveau des nuages pour retomber sous forme de précipitations variées. Tandis qu'une partie s'évapore à nouveau, une autre partie s'infiltre dans le sol pour former les cours d'eau qui la ramène à la mer.
Nous nous proposons dans ce sujet de réfléchir à quelques aspects physicochimiques :

- la modélisation de l'écoulement de l'eau dans les rivières et l'intérêt du ressaut hydraulique ;
- la pollution d'origine organique qui peut affecter ces rivières ;
- les problèmes de crues et d'inondations ;
- quelques aspects de la dépollution des eaux.

A travers ces diverses parties indépendantes, les compétences cognitives et réflexives devront être mobilisées pour modéliser et résoudre un problème, pour s'approprier et valider une démarche expérimentale et pour analyser et exploiter des documents.

I/ Sur l'intérêt du ressaut hydraulique

L'étude sera effectuée dans le cadre des hypothèses suivantes :
(h1) Le fluide (l'eau) est supposé incompressible ;
(h2) Le fluide est supposé parfait ;
(h3) L'eau est peu profonde : la profondeur est petite devant toutes les longueurs typiques du problème dans la direction longitudinale.
(h4) L'écoulement est unidimensionnel selon la direction *Ox* parallèle au fond (voir figure 1). Notamment, la vitesse *u* est supposée constante sur une section (à une abscisse *x* donnée).
(h5) Le cours d'eau est modélisé par un canal de section rectangulaire. La largeur *L* est constante. La profondeur *h* peut varier avec *x* et éventuellement avec le temps *t*. On pourra se reporter à la figure 1.

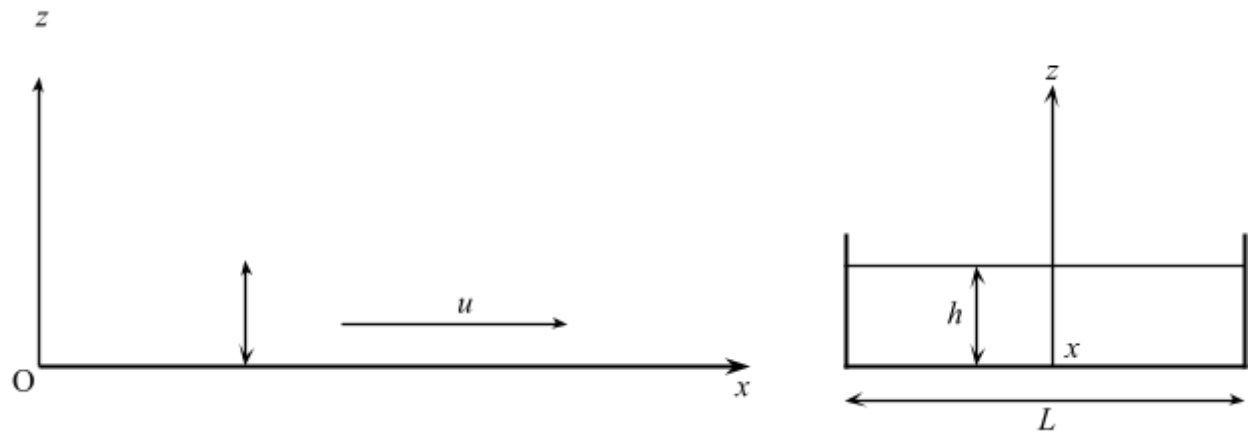


Figure 1
À gauche : schéma du cours d'eau selon un plan de coupe longitudinale.
À droite : schéma d'une section.

Dans tout le problème, l'accélération de la pesanteur sera prise égale à $g = 9{,}81\ \text{m.s}^{-2}$.

A/ Modélisation de l'écoulement dans une rivière

1/ Hypothèses du modèle

a) Quelle conséquence l'hypothèse (h1) a-t-elle sur la masse volumique du fluide ?

b) Expliquer ce que signifie l'hypothèse (h2).

c) Discuter la validité de l'hypothèse (h2) à partir des ordres de grandeur suivants : la viscosité cinématique de l'eau est de l'ordre de $\nu = 1\times10^{-6}\ \text{m}^2\text{.s}^{-1}$; la profondeur de l'eau dans un fleuve est de l'ordre de 1 à 10 m ; dans un torrent, elle est de l'ordre de quelques cm à 1 m. La vitesse de l'eau dans un fleuve varie de quelques cm.s^{-1} à quelques dizaines de cm.s^{-1} ; dans un torrent, elle vaut plusieurs m.s^{-1}.

d) Exprimer en fonction de *h*, *u*, *L* et de la masse volumique ρ de l'eau, le débit massique total $\dot{m}$ à travers une section, le débit volumique total *Q* et le débit volumique par unité de largeur *q*.

2/ Célérité des ondes de surface

a) On s'intéresse à la propagation de perturbations de la surface libre appelées ondes de surface. Un exemple d'une telle onde est l'onde solitaire, observée scientifiquement pour la première fois par l'ingénieur écossais John Scott Russell en 1834 sur le canal Édimbourg-Glasgow. Cette onde peut être générée dans un canal par la chute dans l'eau d'un objet volumineux. La forme générale d'une telle onde est représentée sur la figure 2. Cette onde peut se propager dans le canal sur de grandes distances (plusieurs km) sans changement notable de forme. Par la suite, Russell reproduisit le phénomène en laboratoire et mesura la vitesse de l'onde *c* en fonction de la profondeur *h* de l'eau au niveau de la crête de l'onde. Une

partie de ses mesures est reproduite dans le document 1. En supposant que c dépend de la profondeur selon une loi en h^{α} où α est un exposant simple, déduire la valeur de α des mesures de Russell. On pourra proposer un mode de représentation graphique judicieux ou une régression linéaire.

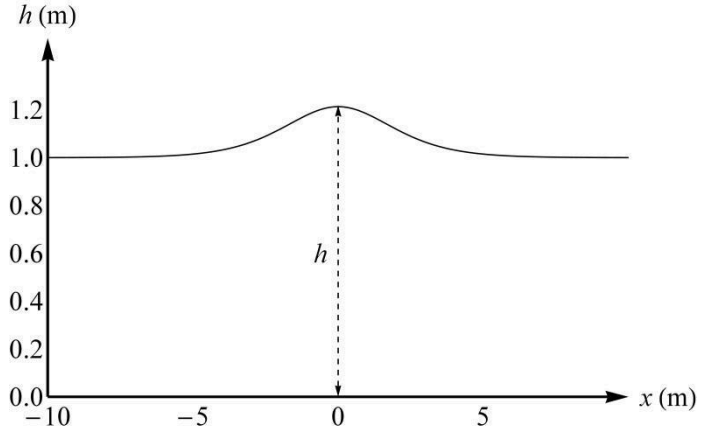


Figure 2

Document 1

b) Les ondes de surface en eau peu profonde sont aussi appelées ondes longues de gravité. En supposant que leur célérité ne dépend que de l'accélération de la pesanteur g et de la profondeur h de l'eau selon une loi du type $c = Ag^{\beta}h^{\gamma}$ où A, β et γ sont des nombres sans dimension, déterminer β et γ par des arguments dimensionnels. Comparer les valeurs de α et γ obtenues.

c) On peut montrer que A prend une valeur très simple. La déduire des mesures de Russell. Écrire l'expression complète de la célérité des ondes de surface en eau peu profonde. Cette célérité sera notée c dans la suite du problème.

d) L'écoulement de l'eau dans le canal a maintenant une vitesse u. Une onde de surface se propage à la vitesse c, dans un sens ou dans l'autre, dans le référentiel lié au fluide. Dans le référentiel de la berge, ces ondes se propagent à la vitesse $u + c$ si elles se propagent dans le même sens que le courant et $u - c$ dans le cas contraire.
On définit le nombre sans dimension

$$Fr = \frac{q}{\sqrt{gh^3}}$$

appelé nombre de Froude. Dans cette expression, q est le débit volumique par unité de largeur du canal. Si $Fr > 1$, l'écoulement est dit *torrentiel*. Si $Fr < 1$, il est dit *fluvial*. Dans le cas particulier où $Fr = 1$, l'écoulement est *critique*. Exprimer le nombre de Froude en fonction de u et de c. Dans quel cas une perturbation de la surface libre de l'eau peut-elle remonter vers l'amont du canal ?

B/ Ressaut hydraulique

La transition d'un écoulement torrentiel vers un écoulement fluvial ne peut avoir lieu que par un phénomène particulier appelé *ressaut hydraulique*. Dans un ressaut hydraulique, la profondeur augmente très rapidement. L'écoulement est souvent particulièrement turbulent, agité de remous et de tourbillons. De l'air est incorporé dans l'eau sous la forme de bulles, ce qui donne au ressaut un aspect bouillonnant (voir

document 2). En hydraulique, les ressauts hydrauliques sont notamment utilisés comme dissipateurs d'énergie et pour oxygéner les cours d'eau pollués par des constituants organiques.



Document 2
Ressaut hydraulique obtenu à l'Université du Queensland en Australie (H. Chanson 2008). Le nombre de Froude juste avant le ressaut vaut . L'eau s'écoule de droite à gauche.

1/ Bilan de masse et pression moyenne

Le canal considéré est horizontal. L'écoulement est supposé stationnaire.

a) Que peut-on déduire du principe de conservation de la masse concernant le débit volumique par unité de largeur q ?

b) La distribution de pression selon la direction verticale est hydrostatique, c'est-à-dire qu'elle est identique à ce qu'elle serait en statique des fluides. En notant p_0 la pression atmosphérique (supposée constante), exprimer la pression $p(z)$ à une abscisse x donnée, en fonction de la masse volumique ρ, de g, de la profondeur $h(x)$ et de la cote z.

c) Dans ce qui suit, par commodité, on supposera que $p_0 = 0$ (ce qui ne modifie pas les principaux résultats). Montrer alors que la pression moyenne sur la profondeur de l'eau s'écrit :

$$\overline{p} = \frac{\rho g h}{2}$$

L'hydraulicien français Jean-Baptiste Bélanger a étudié le ressaut hydraulique au cours de la première moitié du XIX^{e} siècle. Il s'est notamment intéressé au rapport de la profondeur après le ressaut (dans la partie fluviale) sur la profondeur avant le ressaut (dans la partie torrentielle). Ce rapport, appelé rapport des hauteurs conjuguées, sera noté J.

En 1828, Bélanger a calculé le rapport des hauteurs conjuguées en supposant la conservation de l'énergie à travers le ressaut. L'hypothèse faite semblait concorder avec les mesures expérimentales de l'hydraulicien italien Giorgio Bidone (1819), auteur des premiers travaux scientifiques sur le ressaut hydraulique. Cependant, des mesures ultérieures ont infirmé cette hypothèse. Bélanger rectifia en 1841 son travail initial en postulant la conservation de la quantité de mouvement.

Nous allons examiner ces deux hypothèses successivement pour les confronter à des mesures expérimentales et vérifier ainsi les conclusions de Bélanger.

2/ Hypothèse de la conservation de l'énergie

a) Dans l'hypothèse où l'énergie se conserve à travers le ressaut, la grandeur qui se conserve est la charge moyenne sur une section :

$$E_V = \rho\left(\frac{u^2}{2} + gh\right)$$

Justifier rapidement ce résultat (on pourra utiliser la relation de Bernoulli et l'expression de la pression moyenne établie ci-dessus).

b) Relier les grandeurs avant le ressaut (h_1 , u_1) à celles après le ressaut (h_2 , u_2) en explicitant la conservation de la quantité ci-dessus. En déduire une équation du troisième degré en J ne faisant intervenir que le nombre de Froude Fr_1 correspondant à l'écoulement juste avant le ressaut.

c) Cette équation admet comme racine évidente $J = 1$. En factorisant par $(J - 1)$, en déduire une équation du second degré en J. Montrer que la seule solution admissible est :

$$J = \frac{1}{2}\left(\frac{Fr_1^2}{2} + Fr_1\sqrt{2 + \frac{Fr_1^2}{4}}\right)$$

3/ Bilan de quantité de mouvement

a) On effectue un bilan de quantité de mouvement entre deux sections du canal (voir Figure 3). On rappelle qu'un tel bilan peut se traduire par le théorème d'Euler dont l'écriture la plus générale est :

$$\frac{\mathrm{d}\vec{P}}{\mathrm{d}t} = \dot{m}\vec{v}_1 - \dot{m}\vec{v}_2 + \vec{F}_{ext}$$

Dans cette expression, $\vec{P}$ est la quantité de mouvement totale dans le volume de contrôle délimité par les deux sections. Les grandeurs relatives à la section d'entrée (juste avant le ressaut) sont affectées de l'indice 1 tandis que les grandeurs relatives à la section de sortie (après le ressaut) sont affectées de l'indice 2. La grandeur $\dot{m}$ est le débit massique, $\vec{v}$ est la vitesse du fluide et $\vec{F}_{ext}$ est la résultante des forces extérieures s'exerçant sur le volume de contrôle. L'écoulement étant unidimensionnel, la seule composante

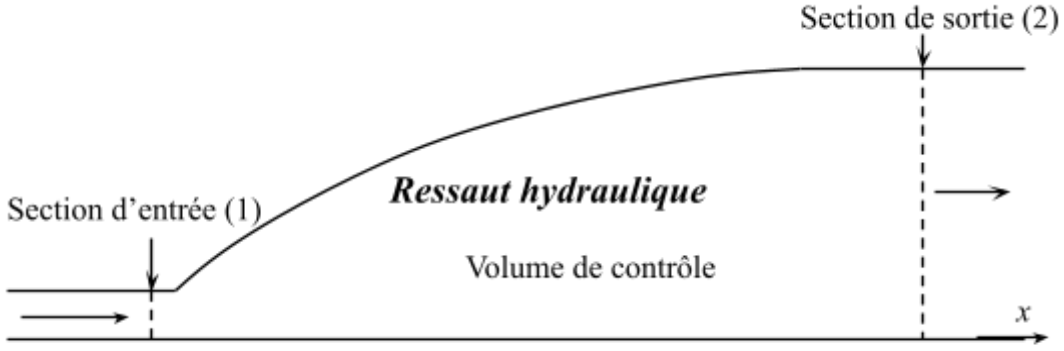


Figure 3

non nulle de $\vec{v}$ est la composante selon la direction Ox, notée u.

Étant donné la faible longueur d'un ressaut, on pourra négliger le frottement sur le fond. De plus, le canal étant horizontal, le poids n'interviendra pas. Les seules forces extérieures sont les forces de pression sur les sections d'entrée et de sortie. En utilisant l'expression de la pression moyenne établie ci-dessus, écrire la

résultante des forces de pression sur la surface d'entrée (profondeur h_1) et sur la surface de sortie (profondeur h_2).

b) Dans le cadre de toutes les hypothèses du problème, déduire du théorème d'Euler la conservation de la quantité suivante entre le début et la fin du ressaut :

$$hu^2 + \frac{gh^2}{2}$$

c) Déduire de la conservation de la grandeur ci-dessus et de la conservation de la masse une équation du troisième degré en $J = h_2 / h_1$ ne faisant intervenir que le nombre de Froude avant le ressaut Fr_1.

d) Cette équation admet comme racine évidente $J = 1$. En factorisant par $(J - 1)$, en déduire une équation du second degré en *J*. Montrer que la seule solution admissible est :

$$J = \frac{1}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + 8Fr_1^2}\right)$$

e) Le document 3 présente des mesures expérimentales du rapport *J*. Comparer les deux lois et aux résultats expérimentaux. Commenter et conclure.

Document 3
Mesures du rapport des hauteurs conjuguées (Hager et al. 1989).

f) Exprimer Fr_1^2 en fonction de *J* grâce à la relation puis montrer que la variation de la charge moyenne sur une section entre le début et la fin du ressaut peut s'écrire :

$$\Delta E_V = E_{V2} - E_{V1} = \rho g h_1 \frac{(1 - J)^3}{4J}$$

En déduire que le ressaut dissipe effectivement de l'énergie.

g) Proposer une explication qualitative de la dissipation de l'énergie dans un ressaut.

4/ Oxygénation de l'eau par un ressaut hydraulique

Dans les cours d'eau, les polluants organiques sont dégradés par des bactéries qui consomment pour cela le dioxygène dissous dans l'eau. Lorsque la pollution est importante, ce phénomène conduit à un fort appauvrissement de l'eau en dioxygène, préjudiciable, en particulier, pour la vie aquatique. L'oxygénation des cours d'eau est donc un objectif important qui peut être obtenu par divers moyens, notamment par des ouvrages hydrauliques. Le ressaut hydraulique, en entraînant des bulles d'air dans l'écoulement, permet d'augmenter la concentration en dioxygène dissous dans l'eau et constitue une réponse possible au problème.

4.1/ *Étude de l'équilibre de dissolution*

L'équilibre de dissolution du dioxygène dans l'eau peut s'écrire ($O_{2(g)}$ étant le dioxygène de l'air et $O_{2(aq)}$ le dioxygène dissous) :

$$O_{2(g)} \text{ ƒ } O_{2(aq)}$$

Tous les gaz sont supposés parfaits. Les concentrations de dioxygène étant faibles, la solution peut être considérée comme étant très diluée. La constante de cet équilibre sera notée K°. On donne :

- Enthalpie standard de formation du dioxygène dissous en solution aqueuse (supposée indépendante de la température) : $\Delta_f H^\circ\left(O_{2(aq)}\right) = -\ 11,7\ kJ \times mol^{-1}$;
- Concentration d'équilibre (appelée concentration de saturation) du dioxygène dissous dans l'eau douce à $15°C$ (exprimée en $mg \times L^{-1}$) : $C_S = 10\ mg \times L^{-1}$.
- Masse molaire de l'élément oxygène : $M_O = 16\ g \times mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J \times K^{-1} \times mol^{-1}$.
- La pression atmosphérique sera prise égale à 1 bar ; la fraction molaire en dioxygène de l'air sera prise égale à 0,21. Ces deux valeurs sont supposées constantes.

a) Montrer que la concentration d'équilibre en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle de dioxygène dans l'air.

b) Dire comment varie avec la température la concentration d'équilibre du dioxygène dissous dans l'eau. On justifiera la réponse à partir des données,

c) Calculer numériquement, en $mg \times L^{-1}$, la concentration d'équilibre du dioxygène dissous dans l'eau à une température de $25°C$.

d) On qualifie de pollution thermique des rivières une augmentation anormale de la température d'un cours d'eau. Elle est généralement due à l'activité humaine et notamment aux rejets des centrales électriques. Expliquer l'impact de la pollution thermique d'une rivière sur la vie aquatique.

4.2/ *Rôle d'un ressaut*

Dans un cours d'eau, la concentration en dioxygène dissous est souvent inférieure à sa valeur d'équilibre (que l'on notera C_S lorsqu'elle est exprimée en $mg \times L^{-1}$), à cause généralement de la pollution organique. On définit le déficit en dioxygène par la différence $C_s - C$ où C est la concentration réelle en dioxygène dissous (exprimée aussi en $mg \times L^{-1}$). On note C_1 la valeur de cette concentration juste en amont d'un ressaut hydraulique et C_2 sa valeur juste après le ressaut (en aval). On étudie le rapport des déficits en dioxygène :

$$r = \frac{C_S - C_1}{C_S - C_2}$$

Lors d'études sur un petit canal de laboratoire de largeur $L = 38\ cm$, la loi empirique suivante a été obtenue pour une température de 15°C :

$$r_{15} = 1 + 4,924 \times 10^{-8}\ Fr_1^{2,106}\ Re_1^{1,034}$$

Dans cette relation, r_{15} est la valeur de r à 15°C, Fr_1 est le nombre de Froude juste en amont du ressaut et Re_1 le nombre de Reynolds de l'écoulement défini par $Re_1 = q / \nu$. La viscosité cinématique de l'eau à 15°C vaut $\nu = 1,141 \times 10^{-6}\ m^2 \times s^{-1}$. Cette loi est en accord raisonnablement bon avec les mesures expérimentales.

a) On étudie le cas d'un ressaut pour lequel l'écoulement en amont a une concentration en dioxygène dissous très faible : $C_1 = 2,0\ mg \times L^{-1}$. On souhaite l'amener à la valeur, encore un peu faible mais plus

acceptable, de $C_2 = 4{,}0\ mg \times L^{-1}$, grâce à un ressaut hydraulique. La température est de 15°C. Le nombre de Reynolds étant égal à $4{,}3 \times 10^4$, déterminer la valeur minimale du nombre de Froude Fr_1.

b) Pour ce nombre de Froude minimal, calculer numériquement la profondeur h_1 juste avant le ressaut et h_2 après le ressaut.

c) Calculer numériquement le débit volumique total de cet écoulement.

II/ Pollution organique des cours d'eaux

L'importance économique de l'eau (notamment l'approvisionnement en eau douce) est devenue primordiale alors que parallèlement la civilisation moderne a multiplié les causes de pollution.
Nous nous limitons dans cette partie à une pollution organique et toxique.

- Les produits phytosanitaires ont fortement amélioré les rendements agricoles en protégeant les récoltes mais des résidus toxiques se retrouvent dans les eaux souterraines et de surface.
- Des rejets industriels sont susceptibles de contenir des produits aromatiques et notamment des phénols. En effet, le phénol est un grand intermédiaire de l'industrie chimique (industrie papetière, résines, médicaments, colorants, additifs alimentaires, produits phytosanitaires).

A/ Compétence expérimentale : Dosage des phénols dans l'eau d'une rivière

Les phénols inhibent l'action d'épuration biologique des bactéries dans les stations d'épuration. Il faut donc les doser en amont. L'intérêt est de relier une quantité de phénol à titrer à une quantité d'un réactif minéral facilement titrable, ici le dibrome. Pour comprendre le protocole opératoire, nous allons résoudre quelques questions préliminaires.

1/ Lecture du diagramme potentiel-pH du brome

N … espèces suivantes : le dibrome aqueux Br_2 … rO_3^-. La figure 4 donne le diagramme … choisi la convention de tracé la plus simple possible : concentration de toute espèce en solution sur un trait frontière égale à 1 mol.L^{-1}.

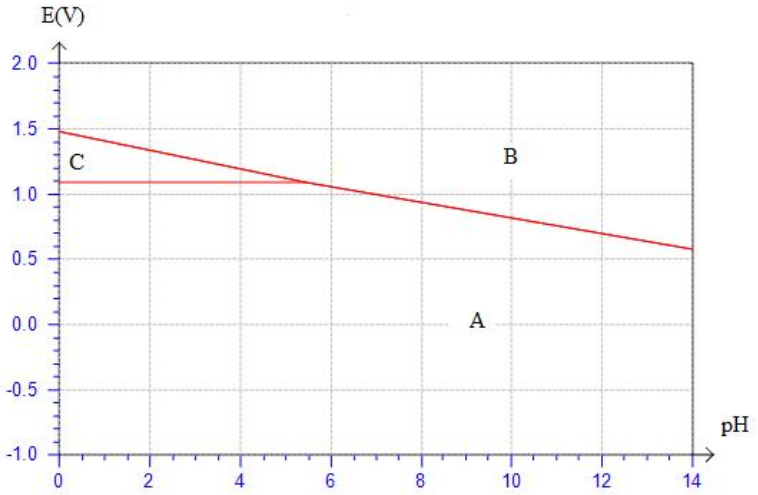


Figure 4.
Diagramme potentiel-pH simplifié du brome

Données :

• Potentiels standard (298 K, pH 0)

a) À quelle espèce correspondent respectivement A, B et C ?
b) Retrouver grâce aux formules de Nernst le pH du point I commun aux trois couples. L'interpréter.
c) Établir l'équation du segment de droite relatif au couple B/A.

2/ Rétrodismutation

Si l'on place dans un bécher une solution de bromure de potassium en milieu acide et que l'on ajoute une solution de bromate de potassium, une réaction de rétrodismutation se produit.

a) Déduire l'équation bilan de cette réaction notée (R1). On choisira les plus petits coefficients entiers.

b) Calculer sa constante d'équilibre à 25°C. Que peut-on en conclure ?

c) En pratique, cette réaction est lente (l'état final n'est atteint qu'au-delà de 30 min). Comment pourrait-on l'expliquer ?

3/ Titrage indirect du dibrome par iodométrie

Pour titrer une solution de dibrome, en milieu acide, contenue dans un bécher, nous ajoutons une solution d'iodure de potassium en excès. Puis nous dosons le diiode aqueux apparu par le thiosulfate de sodium.

a) En reportant le couple $\frac{I_2}{I^-}$ $\frac{I_2}{I^-}$ sur le diagramme précédent en milieu acide, écrire la réaction totale, notée (R2), qui se réalise.

b) Écrire la réaction de titrage du diiode apparu, notée (R3), et indiquer comment l'on détecte usuellement l'équivalence.

c) En réalité le diiode qui apparaît se complexe avec l'ion iodure pour former l'ion triiodure I_3^-. I_3^-. Donner la structure de Lewis du mésomère symétrique et la géométrie de cet ion. On donne le numéro atomique de l'iode Z = 53.

Pour la suite, nous nous contenterons de raisonner avec I_2 I_2 aqueux.

4/ Tribromation du phénol

Le benzène réagit sur le dibrome en présence de tribromure ferrique pour donner le bromobenzène. Le phénol, par une réaction du même type sur le dibrome en excès, conduit très rapidement au 2, 4, 6-tribromophénol qui est un solide blanc.

a) Rappeler le mécanisme de bromation du benzène.

b) Pourquoi le phénol réagit-il plus facilement que le benzène avec le dibrome, sans même nécessiter la présence de tribromure ferrique ?

c) Ecrire l'équation bilan notée (R4) et justifier la régiosélectivité de cette réaction.

5/ Protocole de dosage des phénols

On réalise successivement deux manipulations du même type :

- *1re manipulation* : dans un erlenmeyer de 500 mL, on place 100 mL d'eau distillée, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (environ 5,0 mol.L^{-1}) et 25 mL de bromure de potassium (environ 2,0 mol.L^{-1}), puis l'on introduit exactement 20 mL de bromate de potassium (environ 2,0 10^{-2} mol.L^{-1}). Il se produit la réaction (R1) lente : on observe l'apparition d'une couleur orangée. Au bout d'une heure, on ajoute en agitant 30 mL d'iodure de potassium (environ 1,2 mol.L^{-1}). Il se produit la réaction (R2). Après avoir laissé reposer la solution 30 min, on la dose par du thiosulfate de sodium étalon ($C_{et} =$ $C_{et} =$ 0,10 mol.L^{-1}) selon la réaction (R3). L'équivalence est atteinte pour V_1^e V_1^e = 21,6 mL.
- *2e manipulation* : à partir d'un effluent aqueux, après extraction et concentration, on dispose d'une solution aqueuse *S* de concentration en phénol inconnue C_p C_p . Dans un erlenmeyer de 500 mL, les 100 mL d'eau distillée de la 1re manipulation sont remplacés par 80 mL d'eau distillée plus 20 mL de la solution S. Le reste du protocole reste inchangé et on utilise les mêmes solutions : ajout de 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (environ 5,0 mol.L^{-1}) et 25 mL de bromure de potassium (environ 2,0 mol.L^{-1}), puis introduction exacte de 20 mL de bromate de potassium (environ 2,0 10^{-2} mol.L^{-1}). La couleur orangée apparaît et disparaît aussitôt, puis finit par persister. Au bout d'une heure, on ajoute en agitant 30 mL d'iodure de potassium (environ 1,2 mol.L^{-1}). Après avoir laissé reposer la solution 30 min, on la dose par du thiosulfate de sodium étalon ($C_{et} =$ $C_{et} =$ 0,10 mol.L^{-1}). L'équivalence est atteinte alors pour V_1^e V_1^e = 14,3 mL.

a) Exprimer dans la 1re manipulation la quantité de dibrome formée en fonction de C_{et} C_{et} et de V_1^e. V_1^e.

b) Pourquoi dans la 2e manipulation la couleur orangée ne persiste qu'au bout d'un certain temps ?

c) En déduire la quantité de phénol titrée dans la 2e manipulation en fonction de C_{et} C_{et}, V_1^e V_1^e et de V_2^e V_2^e.

d) Quelle était la concentration C_p C_p ?

6/ Analyse critique du protocole

a) Calculer dans les deux expériences les quantités approximatives utilisées d'ions bromure, bromate et oxonium ?

b) Quel est le réactif limitant qui conditionne l'apparition de dibrome selon (R1) ?
Pourquoi l'avoir choisi et pas l'un des deux autres ? (La réponse devra être justifiée pour chacun des deux autres).

c) Pourquoi la concentration de ce réactif limitant n'a-t-elle pas besoin d'être connue avec précision ? Pourquoi, au contraire, la mesure de son volume ajouté doit-elle être précise ?

d) Quel instrument de mesure devez-vous utiliser pour les divers volumes introduits selon la nature du réactif ?

e) Comparer le pouvoir oxydant du dibrome et du diiode. En déduire une raison pour laquelle le dibrome n'est pas dosé directement par le thiosulfate de sodium ?

f) Quelle autre technique de dosage (méthode physique) pouvez-vous proposer pour remplacer le titrage indirect par iodométrie ?

B/ À propos des phytosanitaires

Les phytosanitaires se classent en diverses catégories : herbicides, insecticides, fongicides, raticides.
Nous allons nous intéresser à la synthèse d'un désherbant organochloré existant sous la forme de deux énantiomères *R* et *S,* que l'on retrouve à l'état de trace dans les cours d'eaux et les nappes phréatiques.
On employait jusque dans les années 1990, essentiellement pour la culture du maïs, *le métolachlore racémique*, et il se trouve que seul l'isomère *S* a des propriétés de désherbant alors que l'isomère *R* est un perturbateur endocrinien à fort pouvoir cancérigène. Il est donc remplacé de nos jours par le *S-métolachlore.*
Pour ces deux synthèses, il nous faut disposer de la 2-éthyl-6-méthylaniline.

1/ Stratégie de synthèse de MEA

1.1/ Considérations préliminaires
On se propose de préparer la 2-éthyl-6-méthylaniline (connue sous le nom de MEA) à partir de l'aniline (ou phénylamine), et une stratégie de synthèse est nécessaire.

a) Si l'on traite l'aniline par du chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium, quel type de réaction se produit-il et quelle régiosélectivité observe-t-on ?

b) On ne peut en outre se limiter à une monosubstitution. Pourquoi ?

c) Quelle autre réaction peut également se produire ?

1.2/ Il nous faut donc remédier à deux problèmes.
On commence par traiter l'aniline par de l'anhydride éthanoïque et l'on obtient A. Puis l'on fait réagir sur A de l'acide sulfurique quasi-pur, ce qui provoque une monosulfonation du noyau aromatique et conduit à B.
L'intérêt de la sulfonation est d'être une réaction renversable par action de l'eau vers 100°C.
On donne les réactions équivalentes sur le benzène :

$\mathbf{Ph-H + H_2SO_4 \rightarrow Ph-SO_3H + H_2O}$ $\mathbf{Ph-H + H_2SO_4 \rightarrow Ph-SO_3H + H_2O}$ Sulfonation

$Ph-SO_3H + H_2O \xrightarrow{100°C} Ph-H + H_2SO_4$ $Ph-SO_3H + H_2O \xrightarrow{100°C} Ph-H + H_2SO_4$ Désulfonation.

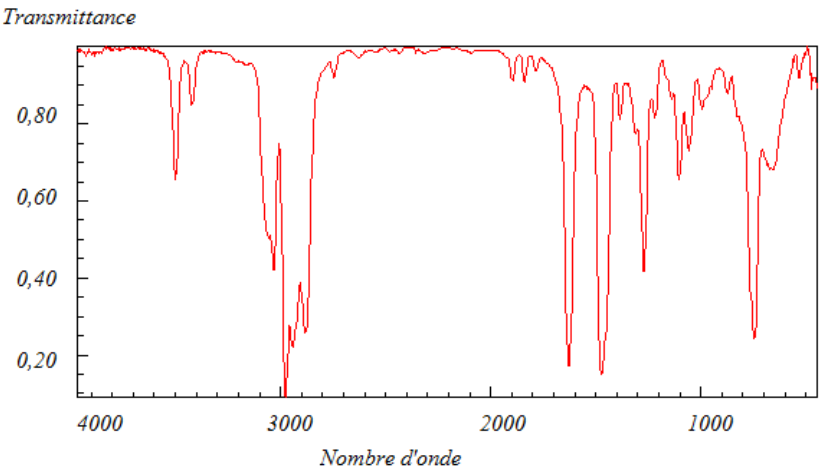
a) Identifier A et B.

b) Donner le mécanisme d'obtention de A. Quel est l'intérêt de cette étape ?

c) Le composé B est obtenu très majoritairement. Quel est l'intérêt de cette nouvelle étape ?

1.3/ *Fin de synthèse*

O …n présence de chlorure d'aluminium ce
qu …n présence de chlorure d'aluminium ce
qu … suivi d'un chauffage à reflux, et l'on
ob



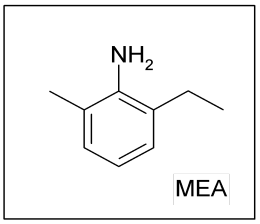


Figure 5. Spectre IR de la MEA

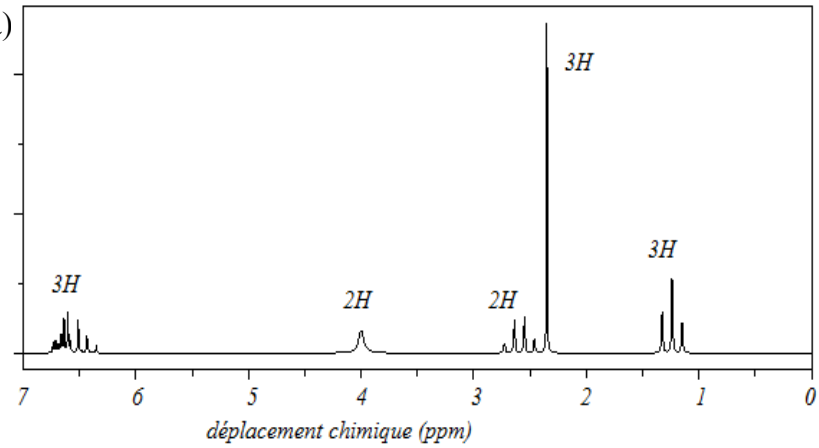
a) Identifier C et D et justifier la régiosélectivité observée.

b) Quel est ici le double rôle de l'hydrolyse ?

1.4/ *Contrôle spectral*

On donne le spectre infrarouge (Fig.5) et le spectre RMN simulé à 90 Mhz (Fig.6) de la MEA.

a) …d'une amine primaire aromatique.



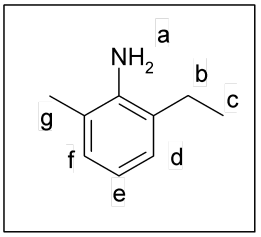


Figure 6. Spectre RMN simulé de la MEA.

b) Pour le spectre RMN, nous ne donnons pas les tables car les données lues sur les courbes d'absorption et d'intégration suffisent pour identifier les signaux. Attribuer à chaque type de proton (a, b, c, d+e+f, g) son signal correspondant en justifiant votre réponse.

2/ Synthèse du métolachlore racémique ou synthèse énantiosélective du S-métolachlore

2.1/ Le Métolachlore

Le métolachlore est représenté sur la figure 7.

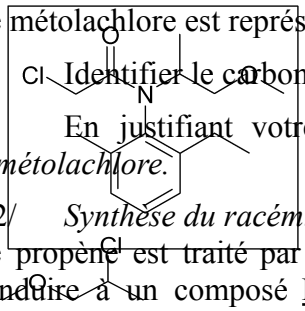


Figure 7. Formule topologique du métolachlore

a) Identifier le carbone asymétrique responsable des deux énantiomères.

b) En justifiant votre réponse, représenter en perspective de Cram le *S-métolachlore.*

2.2/ *Synthèse du racémique*

Le propène est traité par l'acide métachloroperoxybenzoïque (MCPBA) pour conduire à un composé F. Ce dernier, soumis à l'action du méthanolate de sodium, dans le méthanol solvant, conduit à un composé G qui après hydrolyse acide donne H, lui même transformé par action du chlorure de thionyle en I, dont voici la formule topologique :

I

a) Identifier F, G et H.

b) Préciser le mécanisme de passage de F à G. Quel type de contrôle régit ce mécanisme ?

c) Écrire l'équation-bilan de passage de H à I.

d) Donner le nom officiel de I.

Un équivalent de MEA conduit, par action sur un équivalent de I, à J. Parallèlement, l'acide 2-chloroéthanoïque par action du chlorure de thionyle donne K. La réaction de J sur K donne *le métolachlore racémique* R.

e) Identifier J et K.

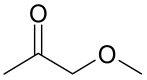
f) Quel solvant utilise-t-on classiquement pour le passage de J à R ? Proposer un mécanisme.

g) Pourquoi obtient-on un racémique ? Quelle manipulation est nécessaire pour ne retenir que le *S-métolachlore* ?

2.3/ *Synthèse énantiosélective du S-métolachlore*

Une synthèse plus récente permet d'obtenir directement le *S-métolachlore* (*H.U.-Blaser "The Chiral Switch of (S)-Metolachlor: A Personal Account of an Industrial Odyssey in Asymmetric Catalysis" Advanced Synthesis and Catalysis 2002, 344, 17-31*).

a) L est obtenu par condensation de la MEA sur la méthoxypropanone, en milieu de pH 4 :



L'obtention de L se fait selon une réaction analogue à l'action de la 2,4-DNPH sur une fonction carbonyle. Identifier L et écrire son équation bilan de formation.

b) L est hydrogéné sur le catalyseur de Crabtree (catalyse homogène asymétrique) qui permet d'obtenir une *S*-amine M. Le catalyseur de Crabtree est un complexe à base d'iridium (cent fois plus réactif que le catalyseur de Wilkinson, complexe à base de rhodium, premier catalyseur homogène découvert). Il a la spécificité de réaliser des réactions énantiosélectives à près de 99%.

Donner la structure dans l'espace de M.

M réagit alors sur le chlorure de l'acide chloroéthanoïque (K) pour conduire au *S-métolachlore*.

Les catalyses asymétriques se développent de nos jours et permettent des économies d'atomes et des moindres rejets de produits secondaires éventuellement toxiques.

III/ Ondes de crue

On étudie la propagation d'ondes de crue dans un canal de section rectangulaire L constante (se reporter à la figure 1) et de pente caractérisée par l'angle θ (voir figure 8). Pour les cours d'eau naturels et pour de nombreux canaux, l'angle θ est très petit. On pourra confondre cet angle avec son sinus ou sa tangente et considérer que $\cos\theta ; 1$. On s'intéresse aux crues lentes des rivières et des fleuves plutôt qu'aux crues torrentielles plus brutales. Il est alors possible de considérer que les variations de débit, de vitesse et de profondeur de l'eau sont suffisamment lentes pour que l'écoulement soit à tout instant en équilibre : toutes les forces agissant sur le système se compensent exactement. On ne tiendra compte que de la force de

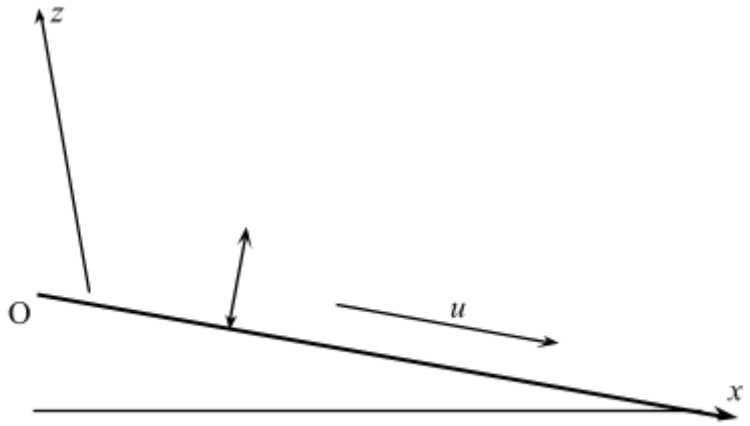


Figure 8

pesanteur qui tend à accélérer l'écoulement et de la force de frottement sur le fond du canal qui tend à le ralentir.

1/ Force de frottement

a) On cherche une expression de la force de frottement sur le fond du canal ou de la rivière par une approche dimensionnelle. Pour l'introduire dans les équations, il sera commode de chercher une ***force volumique*** F_V (en $\mathrm{N \times m^{-3}}$) s'exerçant sur l'écoulement (on n'étudie que l'écoulement moyenné sur la profondeur). On suppose que F_V ne dépend que de la masse volumique de l'eau ρ, de la profondeur h et de la vitesse de l'écoulement u selon une loi du type :

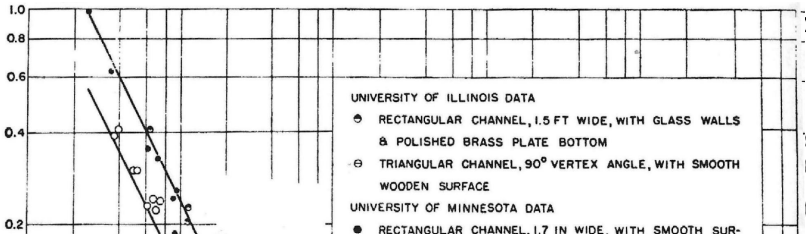
$$F_V = C_f \, \rho^a h^b u^d$$

où C_f est un coefficient de frottement sans dimension. Déterminer les exposants (sans dimension) a, b et d pour assurer l'homogénéité de l'expression.

b) Réécrire la relation précédente, avec le signe qui convient, pour préciser le sens de cette force volumique.

c) Au lieu du coefficient C_f, on utilise aussi le coefficient de frottement de Darcy-Weisbach f défini par $C_f = f/8$. Ce coefficient dépend du nombre de Reynolds Re et de la rugosité du fond. Le diagramme du document 4 donne la valeur de f en fonction du nombre de Reynolds, défini par $Re = q/\nu$ (où q est le débit volumique par unité de largeur et ν la viscosité cinématique), pour des fonds lisses. On distingue trois régions (I), (II) et (III) : $(\mathrm{I}) : Re < 500$; $(\mathrm{II}) : 500 < Re < 2000$; $(\mathrm{III}) : Re > 2000$.

Propo présentant des régimes bien distincts.



l'Illinois (1958)
angulaire
gulaire

d) Montrer que, dans la région (I), la force de frottement volumique F_V est proportionnelle à la vitesse *u*.

e) Discuter la dépendance du coefficient de frottement vis-à-vis de la forme de la section du canal.

2/ Écoulement d'équilibre

a) Écrire l'expression de la composante de la force volumique de pesanteur selon *Ox*.

b) En déduire une relation à l'équilibre entre la vitesse *u* de l'écoulement d'équilibre et sa profondeur *h*. Vérifier que la profondeur *h* à l'équilibre peut se déduire de *q* par la relation

$$h = \left(\frac{C_f q^2}{g \theta} \right)^{1/3}$$

c) En déduire l'expression du nombre de Froude en fonction de l'angle θ et du coefficient de frottement C_f.

d) On considère un canal de section rectangulaire et de fond lisse dont la largeur est $L = 10\ \text{m}$. Le débit volumique total vaut $Q = 6{,}0\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La viscosité cinématique de l'eau est $\nu = 1{,}0 \times 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Calculer numériquement, pour un écoulement d'équilibre, la valeur du nombre de Froude, la vitesse de l'eau dans le canal et sa profondeur, dans les deux cas suivants :

® $\theta = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{rad}$;

® $\theta = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{rad}$.

On pourra utiliser le document 4.

3/ Ondes de crue cinématiques

Lorsque la pente du cours d'eau n'est pas trop petite, une onde de crue est telle que la relation d'équilibre précédente est à tout instant vérifiée (les variations restent lentes). L'onde est alors qualifiée de cinématique. Elle se propage sans s'atténuer et en se déformant très peu. On pourra considérer que les grandeurs caractérisant cette onde (profondeur, vitesse, débit) sont des fonctions de la seule variable $t - x/w$.

a) Comment peut-on qualifier une telle onde ? Donner l'interprétation physique de la grandeur w.

b) Pour une onde cinématique, on montre (avec la modélisation choisie pour les frottements) que $w = 3u/2$ où u est la vitesse de l'écoulement. Cette expression est en assez bon accord avec les mesures expérimentales. Un fleuve en crue supposée de type cinématique s'écoule dans un lit de largeur $L = 1{,}0\ \text{km}$. Sa pente est égale à $4{,}0 \times 10^{-4}$ et le débit volumique total au maximum de la crue vaut $Q = 3{,}0 \times 10^3\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le fond du fleuve étant rugueux (particulièrement dans la zone inondée), les valeurs du coefficient de frottement données au document 4 pour des fonds lisses ne s'appliquent pas. On prendra la valeur $C_f = 0{,}020$. Évaluer le temps mis par le maximum de la crue pour parcourir une distance de 100 km.

c) Le *lit mineur* d'une rivière est le lit ordinairement occupé par le cours d'eau. Le *lit majeur* correspond à l'espace occupé en temps de crue. Il s'agit généralement d'un *champ d'inondation*, c'est-à-dire d'une *zone de stockage* où les vitesses sont très faibles et souvent orthogonales à l'axe de la rivière. La partie du cours d'eau en crue dans laquelle les vitesses d'écoulement sont importantes et parallèles à l'axe de la rivière est appelée *lit actif*. On note L_a la largeur du lit actif et L_T la largeur totale (comprenant le lit actif et la zone de stockage). Seule la largeur du lit actif intervient dans le calcul du débit

total. On pose $\alpha = L_a / L_T$. On admettra que la vitesse de l'onde est multipliée par α par rapport au cas précédent et que le débit maximal s'atténue au cours de la propagation de la crue selon une loi du type

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{x}{\delta\alpha^2}\right)$$

où Q est le débit volumique total, Q_0 le débit volumique à une abscisse prise pour origine, x l'abscisse comptée le long de la rivière et δ une grandeur supposée constante homogène à une distance.
Le lit mineur de certaines rivières a été endigué pour éviter l'inondation des zones alentours. Quel inconvénient cela peut-il avoir pour les populations en aval ?

4/ Crue de la Loire

Le document 5 présente des relevés concernant la crue de la Loire de décembre 2003. Du Bec d'Allier (confluent de la Loire et de l'Allier) jusqu'à Tours, la Loire ne reçoit aucun affluent notable. Le lit de la Loire présente la particularité d'avoir été endigué depuis plusieurs siècles par des levées. Le lit endigué de la Loire est beaucoup moins large que son lit majeur. L'ordre de grandeur des largeurs des différents lits est le suivant : lit mineur : 200 m ; lit endigué : 700 m ; lit majeur : 5 km. Dans le passé, on surélevait les digues afin d'éviter l'inondation du lit majeur où se trouvent des cultures et des habitations. Lors de fortes crues, des brèches se sont ouvertes dans certaines d'entre elles provoquant de très graves inondations. Ultérieurement, on a mis en place des déversoirs permettant d'inonder des vals lors de crues importantes (les vals servent de zone de stockage). Pendant la crue de décembre 2003, trois déversoirs ont fonctionné entre Givry et Giens inondant trois vals. De Giens à Tours, aucun déversoir ne s'est déclenché.

a) Étudier numériquement la pente du lit de la Loire entre le Bec d'Allier et Tours.

b) Évaluer numériquement la vitesse de l'onde de crue et son évolution au cours de la propagation de l'onde. Commenter les valeurs obtenues ainsi que l'atténuation de la crue.

c) La Loire est restée enserrée entre les digues pendant la crue. Estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de l'écoulement. Compte tenu de l'ensemble des approximations faites, cette valeur est-elle cohérente avec la valeur de la vitesse de la crue ?

d) Évaluer approximativement la valeur du nombre de Froude. L'écoulement au maximum de la crue était-il torrentiel ou fluvial ?

e) Estimer la valeur numérique du coefficient de frottement C_f . Des valeurs typiques sont obtenues avec la formule empirique $C_f = n^2 g h^{-1/3}$ (où h est la profondeur) avec : $n = 0,05$ pour des champs d'inondation présentant une végétation basse ; $n = 0,029$ pour un écoulement sur un fond caillouteux ;

Document 5

$n = 0,025$ pour un écoulement sur de la terre. Trouve-t-on une valeur du même ordre de grandeur ? Commenter le résultat obtenu.

IV/ Dépollution des eaux

On dispose de deux sources : d'une part les eaux souterraines et les eaux de ruissellement qui se regroupent en cours d'eaux, d'autre part les eaux de mer qui présentent une salinité importante. Chacun de ces types nécessitent divers traitements pour obtenir de l'eau potable.
Nous ne revenons pas sur les traitements classiques mais nous nous intéressons à des procédés plus récents.

A/ Résolution de problème : à propos de membranes

On souhaite exploiter les propriétés des membranes pour éliminer les principaux polluants de l'eau.
Les méthodes de séparation membranaire utilisent une membrane permettant l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange : leur morphologie définit le type de filtration (de la simple filtration à la nanofiltration). La séparation nécessite l'action d'une force motrice de transfert de nature diverse (pression, gravité, température, champ électrique,…).
Nous allons examiner deux types de méthodes.

1/ Potentiel chimique

On considère un corps pur liquide dans les conditions de température et de pression *(T, P)*.

a) Rappeler la définition du potentiel chimique d'un corps pur à l'état liquide, noté $\mu^*_{(T,P)}$. $\mu^*_{(T,P)}$.

b) Etablir la relation $\mu^*_{(T,P)} = \mu^0_{(T)}$ $\mu^*_{(T,P)} = \mu^0_{(T)} + V_m(P - P^0)$ $V_m(P - P^0)$ où V_m V_m représente le volume molaire supposé invariant. On donnera la définition de $\mu^0_{(T)}$. $\mu^0_{(T)}$.

c) Dans l'approximation des mélanges liquides idéaux, le potentiel chimique de tout constituant du mélange, de fraction molaire x_i x_i, se met sous la forme $\mu_{i(T,P,x_i)} = \mu^*_{i(T,P)} + RT\ln x_i$ $\mu_{i(T,P,x_i)} = \mu^*_{i(T,P)} + RT\ln x_i$.

Considérons le système modèle suivant : l'eau (le solvant, noté A) polluée par une impureté dissoute (le soluté, noté B). Pourquoi peut-on supposer que l'eau a un comportement idéal, quelle que soit la nature de B ?

2/ Membrane osmotique

O ant : deux compartiments identiques soumis à la pression atmosphérique (P , et de température T supposée constante, sont séparés par une membrane se nt passer que les molécules d'eau solvant. Le réservoir *(1)* contient de l'eau

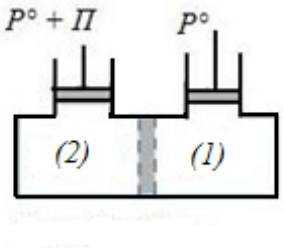


Figure 9.
Etat initial du système

Figure 10.
Etat d'équilibre du système

Figure 11.
Nouvel état d'équilibre du système

pure (A) et le *(2)* de l'eau polluée (A souillée de B).

a) À l'état initial, les deux réservoirs sont remplis à la même hauteur (Fig.9). Exprimer le potentiel chimique de A dans les deux compartiments à une profondeur *z* de part et d'autre de la membrane, l'origine étant prise au niveau au niveau de la surface libre, modélisée par un piston de masse négligeable, en réalité fictif. On suppose les deux solutions de masse volumique voisine ρ. Justifier le sens spontané du déplacement.

b) Il apparait à l'équilibre une dénivellation *h* entre les surfaces des deux liquides (Fig.10). On appelle pression osmotique Π la différence de pression entre deux points infiniment voisins de part et d'autre de la membrane. Etablir la relation $\Pi = \rho g h$.

c) La pression osmotique représente la surpression qu'il faut appliquer (Fig.11) pour retrouver la même hauteur dans les deux compartiments. En écrivant la condition d'équilibre pour l'eau solvant, démontrer la relation de Van't Hoff $\Pi = C_B RT$ où C_B représente la concentration de B dans *(2)*.

d) Calculer la pression osmotique Π pour une solution aqueuse de phénol à 0,94 g.L^{-1} à 298 K.

Données : masses molaires atomiques : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 g.mol^{-1} ; R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}.

3/ Osmose inverse

Le but est la purification de l'eau ce qui nécessite un déplacement inverse de celui observé précédemment. La force motrice sera donc la pression.

a) Proposer qualitativement une méthode pour réaliser l'osmose inverse.

A partir d'eaux usées, dans une station d'épuration, et en disposant de membranes performantes, l'osmose inverse permet d'éliminer 98% des ions minéraux et 99% des bactéries, colloïdes et produits organiques toxiques. De même, l'osmose inverse permet le dessalement de l'eau de mer.

b) Quels seraient, selon vous, les avantages et inconvénients ou limites de ce procédé ?

4/ Potentiel électrochimique et membrane ionique

On utilise également des membranes ioniques désormais perméables à un seul type d'ions : membrane cationique (perméable aux cations) et membrane anionique (perméable aux anions). La force motrice n'est plus désormais la pression mais un champ électrique appliqué.

a) On se place dans le modèle des solutions infiniment diluées idéales. On prendra pour un soluté le potentiel chimique sous la forme : $\mu_{i(T,P,C_i)} = \mu^{réf}_{(T,P^0,C^0)} + RT \ln\frac{C_i}{C^0}$, soit $\mu_i = \mu^{réf} + RT \ln\frac{C_i}{C^0}$.

Définir le potentiel chimique de référence.

b) Deux compartiments identiques sont séparés par une membrane ne laissant passer que des cations (Fig.12).

Pour modéliser, supposons qu'ils contiennent uniquement les cations H_3O^+ aux concentrations respectives C_1 et C_2 avec $C_1 > C_2$.

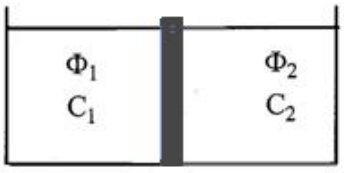


Figure 12. Membrane ionique

Ces deux compartiments se trouvent à des potentiels électriques différents, notés Φ_1 et Φ_2.

L'existence du travail des forces électriques lors du déplacement des charges nous conduit à définir pour un soluté ionique de potentiel chimique μ_i et de nombre algébrique de charge électrique z_i (pour l'ion Fe^{2+} : $z = +2$), dans une solution de potentiel électrique Φ, son potentiel électrochimique :

$$y_i = \mu_i + z_i F\Phi$$

On a noté *F* le faraday : $F = N_A e$ = 96500 C.mol^{-1} (cette valeur n'est pas utile ici).

Si le système est à l'équilibre électrochimique, la composition des solutions n'évolue pas. En déduire la différence de potentiel électrique à l'équilibre $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ en fonction de *R, T, F,* C_1 *et* C_2.

Établir la relation numérique entre $\Delta\Phi$, C_1 et C_2 à 298 K. On rappelle $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ **V.**

$\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ **V.**

5/ Dépollution des métaux lourds

Une membrane cationique est utilisée pour dépolluer des eaux chargées en ions métalliques. La solution à traiter (modélisée par $PbCl_2$ 1,0 10^{-2} mol.L^{-1}) est placée dans une solution tampon de $pH = 3,\ pH = 3,$ dans le compartiment *(1)* et on introduit dans *(2)* une solution tampon de $pH = 1\ \ pH = 1$. La température est de 298 K.

a) Indiquer le sens de déplacement des cations. Calculer la différence de potentiel électrique $\Delta\Phi$ $\Delta\Phi$ entre les deux compartiments.

b) Estimer le rapport des concentrations en ions Pb^{2+} dans les deux compartiments à l'état final.

6/ Application à l'électrodialyse

Un électrodialyseur est composé de plusieurs compartiments successifs avec des membranes alternativement anioniques et cationiques. Dans chacun des compartiments extrêmes plongent une anode et une cathode, et un générateur impose le passage du courant.

a) A partir du compartiment central, sous l'influence d'un champ électrique, expliquer qualitativement ce qui se produit. Pourquoi dans un tel procédé a-t-on alternativement des compartiments dits de dilution ou de concentration ?

b) Quels seraient, selon vous, les avantages et inconvénients ou limites de ce procédé ?

B/ Approche documentaire : L'eau supercritique

Le candidat lira le court extrait suivant (Document 6) sur les propriétés de l'eau super critique et répondra aux questions qui en découlent.

1. Représenter le diagramme d'équilibre *P, T* du corps pur H_2O, et préciser les divers domaines solide, liquide, gaz. Situer le domaine de l'eau supercritique.
2. Comparer l'eau solvant (25°C, 1 bar) et l'eau supercritique solvant. En déduire une technique simple d'extraction des polluants organiques.
3. Quel est le rôle de l'eau supercritique dans l'oxydation hydrothermale ?

A propos de l'eau supercritique

Cet état particulier de la matière, a été découvert en 1822 par Charles Cagniard de Latour. L'absence de discontinuité entre état liquide et **état vapeur** donnent au fluide supercritique des propriétés nouvelles, intermédiaires entre celles des liquides et des gaz.

L'eau supercritique (H_2O SC) est pour l'instant moins utilisée que le dioxyde de carbone supercritique car ses constantes critiques sont nettement plus élevées (374°C, 218 bar). Néanmoins, c'est dans le domaine de la chimie verte un procédé d'avenir.

Par exemple à 500 °C et 250 bar, l'eau supercritique est bien moins dense (masse volumique inférieure à 100 kg/m^3) et a une constante diélectrique de 2 (équivalente à un solvant apolaire non dispersant). Elle solubilise tous les composés organiques et fait précipiter tous les composés inorganiques. Le dioxygène est très soluble dans l'eau supercritique et interagit avec la matière organique présente. On détruit alors par *oxydation hydrothermale* des solvants ou déchets organiques toxiques, selon le bilan :

Déchet organique + O_2 $\xrightarrow{H_2O\ SC\ (250\ bar,450°C)}$ $\xrightarrow{H_2O\ SC\ (250\ bar,450°C)}$ $CO_2 + H_2O$ + minéraux + énergie

Donc à terme, le but est d'obtenir de l'eau pure par traitement des effluents aqueux et même de récupérer des minéraux et de l'énergie.

Vous trouvez ci-dessous une communication du CEA, pionnier en la matière.

Conversion hydrothermale : l'eau supercritique détruit les liquides contaminés
Référence : CEA TECHNO n°86 /juillet 2007
http://www.cea-technologies.com/articles/article/600/fr

Comment traiter les déchets trop humides pour être incinérés efficacement ? Il existe une solution : la conversion hydrothermale, dans de l'eau supercritique. Le pilote mis au point par le CEA pour des liquides organiques radioactifs optimise ce procédé et commence à faire ses preuves sur une vaste gamme d'effluents, issus notamment des industries chimique et pharmaceutique.

Aujourd'hui encore, la plupart des déchets organiques liquides issus de l'industrie ou de la recherche sont détruits par incinération. Mais mettre un liquide dans un four est extrêmement coûteux en énergie, et toxique pour l'environnement. Pour pallier ces inconvénients à fort impact sociétal, le CEA a développé un dispositif qui permet de traiter les solvants organiques toxiques par une eau qualifiée de "supercritique", c'est-à-dire portée à certaines conditions de température et de pression (au-delà de 374°C et 221 bar).
"Les fluides contaminés se solubilisent dans ce fluide, où l'eau joue le rôle d'oxydant et le déchet, de combustible", explique Bruno FOURNEL, du CEA.
Déjà mis en œuvre à l'échelle industrielle, ce procédé d'oxydation hydrothermale permet une combustion des déchets à relativement basse température, ne produit donc ni d'oxydes d'azote NOx, ni oxydes de soufre SOx comme le fait une incinération classique. En outre, comme le mélange est très homogène, la réaction d'oxydation est extrêmement rapide, et complète. Enfin, cette technique évite le dégagement d'effluents gazeux toxiques en maintenant tous les éléments oxydés dans l'effluent aqueux.
Malgré de tels atouts, l'utilisation de ce procédé se limitait jusqu'alors à la destruction de déchets contenant de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote. Dans de telles conditions de température et de pression, les sels ont en effet tendance à précipiter et à provoquer des problèmes de bouchage et de corrosion des appareils de traitement. Le pilote, mis au point par le CEA et construit sur le site de Pierrelatte, s'affranchit de ces limitations grâce à une structure adaptée : l'enveloppe externe résiste à la pression, l'enveloppe interne à la corrosion, et le mélange est agité en permanence pour éviter la précipitation des sels contenus dans le déchet.
Cette avancée ouvre d'importantes perspectives pour la destruction de déchets contenant des proportions importantes de chlore, de sels minéraux ou encore de fluor : solvants, nitrates..., mais aussi d'agents chimiques ou biologiques, de liquides organiques contaminés de l'industrie pharmaceutique, etc.
Les chercheurs du CEA travaillent également sur un réacteur à eau supercritique destiné à faire de la "gazéification de la biomasse". "Il permettrait, à partir de biomasse humide - effluents papetiers, de distillerie, et mêmes boues de station d'épuration - de produire de la chaleur et un gaz de synthèse riche en hydrogène, utilisable comme carburant."
En 2006, la Chambre de commerce et d'industrie de la Drôme a créé l'association Innovation Fluides Supercritiques (IFS). Elle regroupe le CEA et une demi-douzaine de partenaires industriels et de recherche, et encourage le transfert de ce type de technologies vers les entreprises.

Document 6

ANNEXE / Spectroscopie Infrarouge : nombre d'onde en cm^{-1}

ANNEXE I

Table des nombres d'onde de vibrations de valence et de déformation.

Liaison[1]	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité[2]
O–H alcool libre	Valence	3580–3670	m ; fine
O–H alcool lié	Valence	3200–3400	F ; large
N–H amine primaire : 2 bandes amine secondaire : 1 bande imine	Valence	3100–3500	m
N–H amide	Valence	3100–3500	F
C_{dig}–H	Valence	3300–3310	m ou f
C_{trig}–H	Valence	3000–3100	m
C_{trig}–H (composé aromatique)	Valence	3030–3080	m
$C_{tétr}$–H	Valence	2800–3000	F
C_{trig}–H (aldéhyde)	Valence	2750–2900	m ; 2 bandes
O–H (acide carboxylique)	Valence	2500–3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100–2250	f
C≡N	Valence	2120–2260	F ou m
C=O (anhydride)	Valence	1700–1840	F ; 2 bandes
C=O (chlorure d'acide)	Valence	1770–1820	F
C=O (ester)	Valence	1700–1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)	Valence	1650–1730[3]	F
C=O (acide)	Valence	1680–1710	F
C=O (amide)	Valence	1650–1700	F
C=C	Valence	1625–1685	m
C=C (aromatique)	Valence	1450–1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510–1580 et 1325–1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600–1680	F
N–H (amine ou amide)	*Déformation*	1560–1640	F ou m
$C_{tétr}$–H	*Déformation*	1415–1470	F
$C_{tétr}$–H (CH_3)	*Déformation*	1365–1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250–1310	F
C–O	Valence	1050–1450	F
C–N	Valence	1020–1220	m
C–C	Valence	1000–1250	F
C–F	Valence	1000–1040	F

(1) : dig pour digonal, trig pour trigonal et tétr pour tétragonal.
(2) : F pour forte, m pour moyenne, f pour faible.