

ACADEMIE DE POITIERS
XXVIIIÈMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 11 Janvier 2012

Durée 2h : 14h-16h

Thème : Chimie et eau

AVERTISSEMENT :

le sujet comporte trois parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.

Parties 1 et 3 Chimie organique

Partie 2 Chimie minérale

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

*Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le **Mercredi 8 février 2012**. Les 5 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien à l'IUT à une date non encore fixée (convocation par mail). Le lauréat régional (ou les 2 lauréats) ira représenter notre région au concours national à Paris les 28, 29 et 30 Mars 2012.*

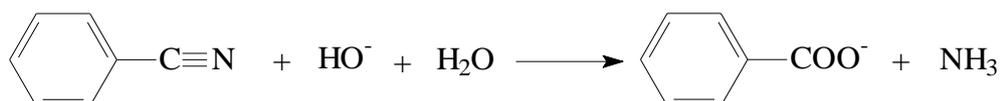
*La **remise des prix** régionaux pour les 20 premiers aura lieu le **Mercredi 9 mai 2012** à Poitiers.*

Partie 1 : Préparation de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque, découvert au 16^{ème} siècle, est naturellement présent dans certaines plantes. Il est par exemple l'un des principaux constituants de la gomme "benjoin" utilisée comme encens. On le trouve aussi en quantité notable dans le Cranberry et en moindre mesure dans la poudre de cacao. Il a été obtenu par oxydation de l'amygdaline extraite des amandes amères en 1837. Il est utilisé comme conservateur alimentaire (E210) et comme précurseur de nombreuses substances organiques. Ses sels, que l'on appelle des benzoates, sont référencés sous les numéros : E211 Benzoate de sodium ; E212 Benzoate de potassium ; E213 Benzoate de calcium.

1.A Synthèse de l'acide benzoïque

On peut préparer l'acide benzoïque par hydrolyse en milieu basique du benzonitrile suivie d'une acidification :



Données	M (g.mol ⁻¹)	densité	T _{éb}	Divers	Sécurité
Benzonitrile	103,1	1,04	190°C	Très peu soluble en phase aqueuse à froid	Nocif
Acide benzoïque	122,1			Solubilité dans l'eau : 2,4 g.L ⁻¹ à 20°C 68 g.L ⁻¹ à 95°C Très soluble dans l'éthanol et l'éther pK _A = 4,2	Nocif Irritant
Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10%	NaOH : 39,9			Hydroxyde de sodium à 100 g.L ⁻¹ environ	Corrosif
Acide chlorhydrique concentré	36,5	1,18		Teneur massique : 35% Très soluble dans l'eau	Irritant
Ether diéthylique (éthoxyéthane)		0,71	34°C		Inflammable Irritant
Acétate d'éthyle			77°C		Inflammable Irritant
Cyclohexane			80,7°C		Inflammable

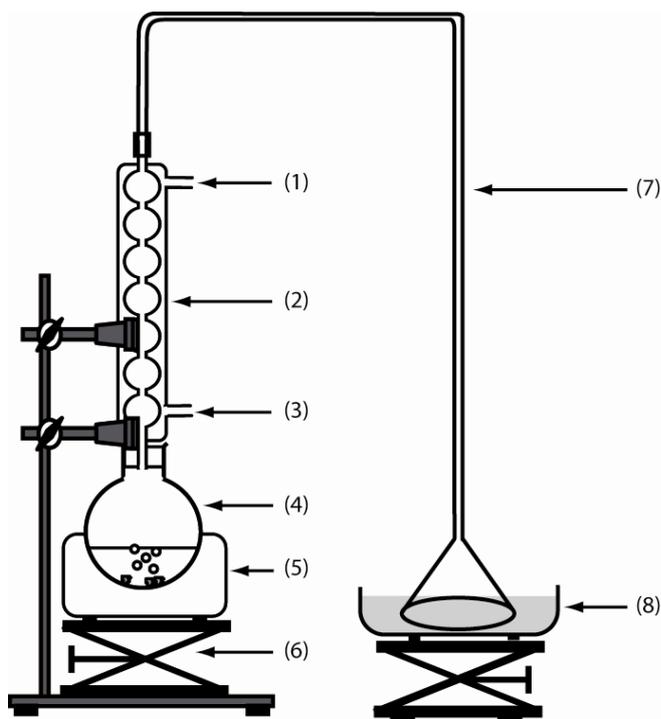
Synthèse de l'acide benzoïque

Dans un ballon de 250 mL contenant une olive magnétique, introduire 4,0 mL de benzonitrile directement à l'aide du distributeur préréglé. Ajouter 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 10 %. Surmonter le ballon d'un réfrigérant à reflux lui-même équipé d'un piège à vapeurs d'ammoniac ; ces vapeurs d'ammoniac seront neutralisées par une solution à environ 1 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique.

Porter le mélange à reflux pendant une demi-heure.

Laisser refroidir à température ambiante puis dans un bain de glace.

1.A.1 Nommer les parties du montage numérotées de 1 à 8 :



1.A.2 Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?

1.A.3 Calculer la quantité de matière n_1 de benzonitrile utilisé.

1.A.4 Déterminer la concentration molaire de la soude.

1.A.5 En déduire la quantité de matière d'ions HO^- contenue dans 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 10 %.

1.A.6 Montrer que le benzonitrile est le réactif limitant.

1.A.7 Calculer la quantité de matière n_3 d'ions benzoate formée en supposant la réaction totale.

1.A.8 Calculer la masse d'acide benzoïque théoriquement prévisible.

1.A.9 Pourquoi le montage est-il équipé d'un piège à vapeurs d'ammoniac ?

1.A.10 Comment mettre en évidence l'activité du piège ?

1.A.11 Écrire le bilan de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniac puis en déduire la constante de réaction K . Conclure.

On donne le pK_A de quelques couples :

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{pK}_{A1} = 0$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_{A2} = 9,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $\text{pK}_{A3} = 14$

1.B Isolement et purification du produit

Transvaser le contenu du réacteur dans un bécher et ajouter avec précautions une solution d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à $\text{pH} = 1$ environ (papier pH). Cette opération sera effectuée sous la hotte. Refroidir pendant 5 minutes dans un bain de glace.

- Filtrer sur büchner et laver avec un peu d'eau froide. Bien essorer.
- Sécher le solide obtenu entre deux feuilles de papier filtre. Renouveler l'opération si nécessaire.

1.B.1 Calculer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique concentré.

1.B.2 Tracer le diagramme de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée en fonction du pH.

1.B.3 Montrer qu'à $\text{pH} = 1,2$: $\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 10^3$ où AH représente l'acide et A^- sa base conjuguée.

1.B.4 Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu lors de l'acidification.

1.B.5 Pourquoi lave-t-on les cristaux à l'eau froide ?

1.B.6 Quel est le rôle d'une recristallisation ?

1.B.7 Comment s'assurer de la pureté des cristaux obtenus ?

Partie 2 : Chimie de l'environnement

Partie A : culture générale. La chimie de l'environnement constitue une jeune discipline au sein de la chimie. Elle traite des réactions et effets des substances dans l'eau, l'air et le sol et leurs impacts sur le monde vivant (hommes, animaux, plantes et microorganismes). La pollution de l'eau est une des problématiques étudiée par cette chimie.

2.A.1 Définir une eau potable.

2.A.2 Citer 3 gaz présents dans l'eau.

2.A.3 Citer 3 cations et 3 anions présents naturellement dans l'eau.

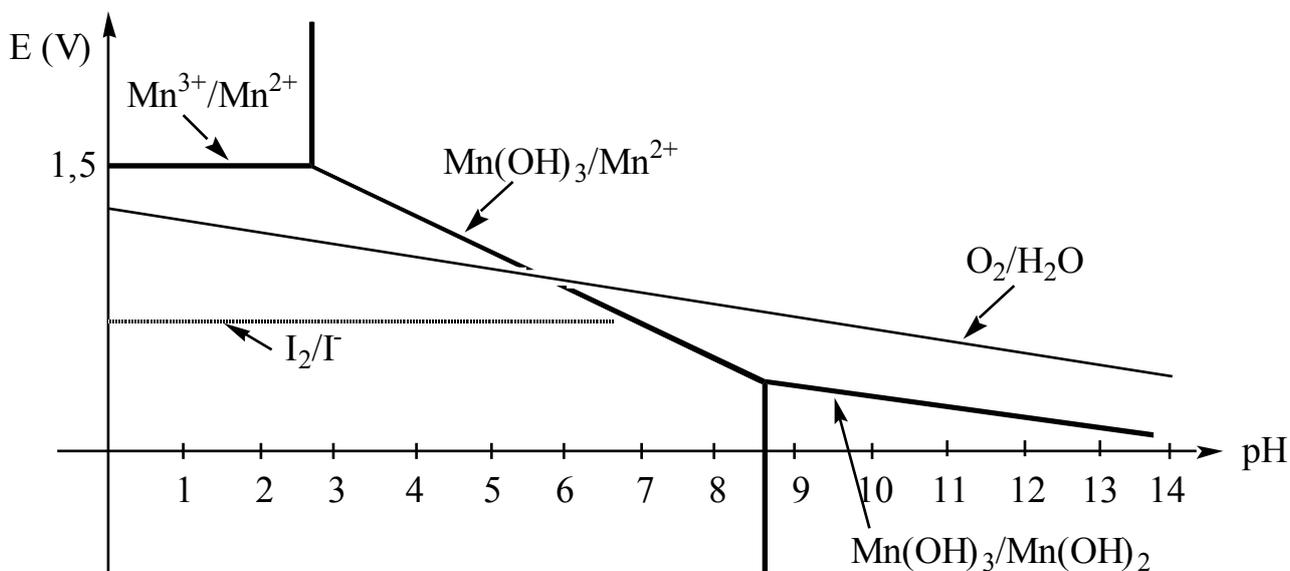
2.A.4 Comment rend-on l'eau potable ?

2.A.5 Citer deux raisons qui justifient la mesure de la concentration en dioxygène dissous.

Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Clemens WINKLER

Partie B. Exploitation du diagramme potentiel-pH du manganèse, eau, diiode

Le diagramme ci-dessous correspond au pouvoir oxydant E des couples O_2/H_2O , I_2/I^- , $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$, Mn^{3+}/Mn^{2+} en fonction du pH.



Dans un volume V d'eau contenant du dioxygène dissous, on mélange des ions Mn^{2+} avec des ions hydroxydes HO^- . Les ions manganèse Mn^{2+} précipitent sous forme d'hydroxyde $Mn(OH)_2$.

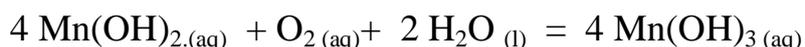
2.B.1 Ecrire l'équation de réaction correspondante.

2.B.2 A $pH = 13$, le manganèse dans l'eau est sous la forme $Mn(OH)_2$. Vérifier à l'aide du diagramme que le dioxygène dissous dans l'eau peut oxyder $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_3$.

2.B.3 Ecrire la demi-équation redox du couple O_2/H_2O .

2.B.4. Ecrire la demi-équation redox du couple $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$.

2.B.5 Vérifier l'équation bilan de l'oxydation de $Mn(OH)_2$ par O_2 dissous :



Partie C. Exploitation du protocole mesure de la concentration en dioxygène dissous

Protocole : remplir à ras bord avec de l'eau du robinet un erlenmeyer de 250 mL environ. Introduire du chlorure manganéux (Mn^{2+} , 2 Cl^-)(s) puis 7 à 8 pastilles (ou 3 g) de soude. Boucher l'erien (avec une boîte de Petri ou un bouchon) et agiter énergiquement jusqu'à dissolution complète des réactifs. On doit observer un précipité brun. Enlever le bouchon de l'erien puis rajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter. Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium. Observer. Homogénéiser et vérifier que l'on a alors une solution limpide où tout précipité a disparu. Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL, $V_0 = 100$ mL de cette solution (dans un erlen) et doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium $c_{thio} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On note le volume équivalent : $V_E (S_2O_3^{2-}) = 11,2 \text{ mL}$.

2.C.1 Le manganèse est introduit en excès par rapport au dioxygène présent dans la solution. Quelle relation peut-on alors écrire entre la quantité de matière de $n_{Mn(OH)_3}$ formé et n_{O_2} présent au départ ?

2.C.2 Le précipité brun de $Mn(OH)_3$ disparaît après introduction de l'acide sulfurique en excès. Montrer que la quantité de matière $n_{(Mn^{3+})}$ de Mn^{3+} formée est égale à la quantité de matière $n_{(Mn(OH)_3)}$ de $Mn(OH)_3$.

2.C.3 Les ions iodures I^- sont introduits en excès par rapport à Mn^{3+} présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé $n_{(I_2)}$ et la quantité de dioxygène du départ $n_{(O_2)}$?
On donne l'équation : $4 Mn^{3+}_{(aq)} + 4 I^-_{(aq)} = 4 Mn^{2+}_{(aq)} + 2 I_{2(aq)}$

On dose alors le diiode formé par colorimétrie avec le thiosulfate de sodium.

On donne l'équation du dosage : $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)} \longrightarrow 2 I^-_{(aq)} + 2 S_4O_6^{2-}_{(aq)}$

2.C.4 Faire un schéma légendé du dosage.

2.C.5 Quelle est la relation entre la quantité de matière $n_{(I_2)}$ de I_2 dosée et la quantité de matière $n_{(S_2O_3^{2-})}$ de thiosulfate ajoutée à l'équivalence ?

2.C.6 En déduire une relation entre le volume équivalent V_E , la concentration en thiosulfate C_{thio} et la quantité de matière de dioxygène dissous $n_{(O_2)}$ présent dans le volume V_0 d'eau du départ.

2.C.7 Quelle la concentration massique de dioxygène $t_{(O_2)}$ en mg/L de l'eau de départ sachant que $M_{(O_2)} = 32 \text{ g/mol}$?

2.C.8 A quelle classe de qualité appartient l'eau analysée ? (voir tableau ci-dessous)

numérotation	1A	1B	2	3
classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Industrie alimentaire, abreuvement des animaux, pisciculture, baignade	Irrigation	Navigation, refroidissement
$t_{(O_2)}$ en $mg.L^{-1}$	$7 < t$	$5 < t < 7$	$3 < t < 5$	$t < 3$

Partie 3 : De l'eugénol à la vanilline (parties A et B indépendantes)

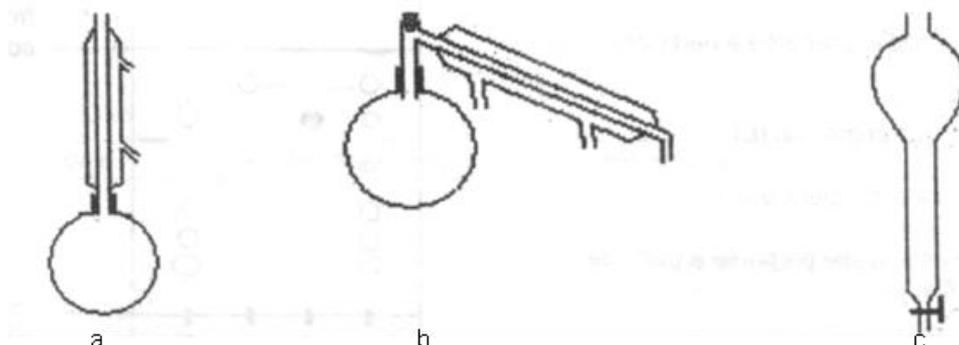
Le giroflier est un arbuste cultivé à Madagascar, en Afrique et en Indonésie. Les clous de girofle sont les bourgeons séchés, non éclos, du giroflier et sont parmi les plus anciennes épices et drogues décrites dans l'histoire. L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol (75 à 80%), de l'éthanoate d'eugényle (4 à 10%), du β -caryophyllène (7 à 10%) et de faibles quantités d'autres produits. En dehors des usages pharmaceutiques de l'essence de girofle, l'eugénol est utilisé dans l'hémisynthèse industrielle de la vanilline.

La vanille est l'épice la plus utilisée au monde. La vanilline est l'arôme principal des gousses de vanillier. Les gousses contiennent peu de vanilline : 1 kg de gousses de vanille donnent 25 g de vanilline. Compte-tenu du prix de revient élevé de la vanille, la vanilline naturelle est très souvent remplacée par la vanilline de synthèse (dont le prix de revient est environ 300 fois moins élevé). La synthèse de la vanilline se fait en trois étapes dont seulement deux seront présentées dans le problème.

3.A. Extraction de l'huile essentielle du clou de girofle

Pour extraire l'huile essentielle des clous de girofle, dont le principal constituant est l'eugénol, on introduit dans un ballon 100 mL d'eau distillée, 5 g de clous de girofle en poudre et quelques morceaux de pierre-ponce. On met en place le montage d'hydrodistillation, on porte à ébullition et on fait fonctionner jusqu'à recueillir 30 à 40 mL de distillat dans un erlenmeyer.

3.A.1 Parmi les montages de verrerie ci-dessous, identifier celui à utiliser.



On transvase le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. Sous hotte, on ajoute 10 mL de dichlorométhane. On agite vigoureusement l'ampoule en dégazant régulièrement. Pour faciliter l'extraction de l'eugénol, on ajoute environ 50 g de chlorure de sodium au distillat. On agite jusqu'à dissolution. Après agitation, on enlève le bouchon de l'ampoule et on laisse décanter son contenu.

Tableau n°1 : Densité et miscibilité à l'eau de quelques solvants organiques

À 25°C	Cyclohexane	Dichlorométhane	Éthanol
Densité	0,89	1,34	0,78
Miscibilité à l'eau	faible	faible	très grande

Tableau n°2: Solubilité de l'eugénol dans différents solvants

Solvant	Eau	Eau salée	Cyclohexane	Éthanol	Dichlorométhane
Solubilité	faible	Très faible	grande	grande	grande

3.A.2 Justifier à l'aide des tableaux de données qu'il y a deux phases, l'une que l'on nommera phase organique et l'autre phase aqueuse.

3.A.3 La phase inférieure dans l'ampoule est-elle la phase aqueuse ou la phase organique ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

3.A.4 Après agitation, dans quelle phase se trouve l'eugénol ? Justifier.

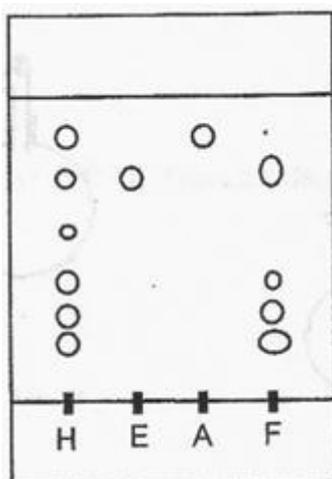
3.A.5 Pourquoi a-t-on ajouté du chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter ? Justifier à l'aide des tableaux de données. Quel est le nom de cette opération?

3.A.6 Les deux autres solvants proposés dans les tableaux sont-ils utilisables pour réaliser l'extraction ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

On réalise une chromatographie sur couche mince de l'huile essentielle extraite des clous de girofle. On dépose sur la plaque, en solution dans le dichlorométhane :

- H : de l'huile essentielle préparée à partir des clous de girofle,
- E : de l'eugénol commercial,
- A : de l'éthanoate d'eugényle,
- F : de l'huile essentielle préparée à partir de feuilles de giroflier

L'éluant est un mélange de toluène et d'éthanol. On obtient le chromatogramme suivant:



3.A.7 L'huile essentielle extraite des feuilles de giroflier contient-elle de l'éthanoate d'eugényle ? Justifier.

3.A.8 Quelles sont les espèces chimiques pures identifiables contenues dans l'huile essentielle de clous de girofle ? Calculer leurs rapports frontaux.

3.B. Sur le chemin de la vanilline

1^{ère} étape : synthèse de l'éthanoate d'isoeugénol

Le mode opératoire est le suivant :

introduire dans un ballon 5,0 g d'isoeugénol, 10 mL d'anhydride éthanoïque et quelques grains de pierre ponce ; réaliser le montage pour un chauffage à reflux ; amener le mélange au reflux et le maintenir pendant 40 min ; refroidir dans un bain de glace 10 min ; verser le contenu du ballon dans 30 mL d'eau glacée et laisser cristalliser l'éthanoate d'isoeugénol ; filtrer le solide sur Büchner.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

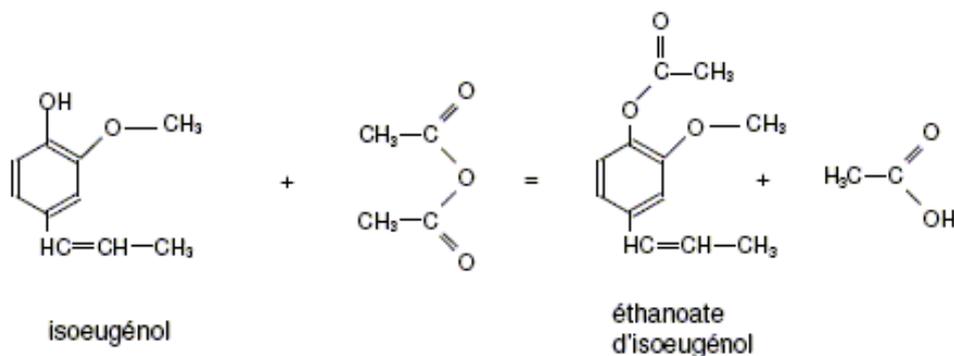


Tableau de données

Espèce chimique	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Quelques propriétés
Isoeugénol	164	$d = 1,08$ Nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
Éthanoate d'isoeugénol	205	$T_{\text{fusion}} = 80^\circ\text{C}$ Soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'eau glacée.
Anhydride éthanoïque	102	$d = 1,08$ Corrosif, inflammable, provoque des brûlures. Réagit avec l'eau.
Éthanoate de vanilline	193	Soluble dans le dichlorométhane et insoluble dans l'eau.
Dichlorométhane	84,9	$d = 1,34$; non miscible à l'eau. Ne pas respirer les vapeurs, éviter le contact avec la peau et les yeux.

3.B.1 Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

3.B.2 Quel est le nom de cette réaction ? Pourquoi utilise-t-on un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique pour effectuer cette réaction ?

3.B.3 Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans de l'eau glacée ? Comment s'appelle cette opération ?

3.B.4 Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs.

3.B.5 Calculer la masse maximale d'éthanoate d'isoeugénol que l'on pourrait obtenir par cette synthèse.

3.B.6 L'expérimentateur a obtenu 5,6 g de cristaux d'éthanoate d'isoeugénol. Calculer alors le rendement de cette synthèse.

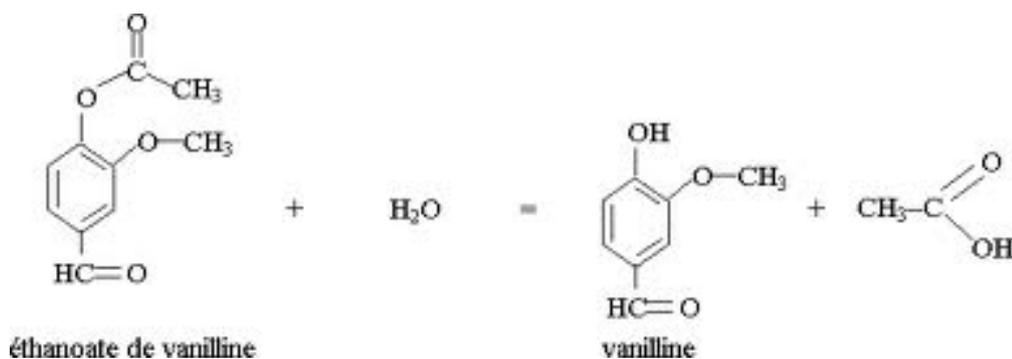
2^{ème} étape et 3^{ème} étape : synthèse de l'éthanoate de vanilline et obtention de la vanilline

Le mode opératoire relatif à la synthèse de l'éthanoate de vanilline à partir de l'éthanoate d'isoeugénol (2^{ème} étape) ne sera pas explicité.

La dernière étape consiste tout d'abord à dissoudre les cristaux d'éthanoate de vanilline dans un ballon contenant 10 mL d'éthanol et d'ajouter de l'acide chlorhydrique concentré. Après 30 minutes de chauffage à reflux, on refroidit le ballon dans un bain d'eau glacée puis on sépare les phases aqueuse et organique.

La phase organique est séchée, le solvant est évaporé et on récupère un solide sentant la vanille.

La réaction de synthèse de la vanilline est représentée par l'équation suivante :



3.B.7 Quel est le nom de cette réaction ? Donner deux caractéristiques de cette réaction.

3.B.8 L'acide chlorhydrique concentré est un catalyseur de cette réaction. Qu'appelle-t-on un catalyseur en chimie ?

FIN DE L'ÉPREUVE