Olympiades Nationales de la Chimie 2012

Questionnaire : Corrigé

Page 2	9,0
Page 3	11,5
Page 4	9,0
Page 5	9,0
Page 6	15,0
Page 7	13,0
Page 8	11,0
Page 9	8,5
Page 10	7,0
Page 11	10,5
Total	103,5

1. L'eau pour extraire : des procédés anciens

1.1. Comparaison des matériels

1.1.1. 14×0,25

Compléter le tableau :

N°	Nom de l'élément de la figure 2	Nom de l'appareil du XVIIème
1	Potence	
2	Pince	
3	Ballon	Cucurbite de cuivre
4	Chauffe-ballon	Fourneau
5	Support-élévateur	
6	Allonge courte	Tête de Maure ou de More (?)
7	Thermomètre	
8	Réfrigérant	Tuyau de cuivre dans tonneau d'eau
9	Erlenmeyer	Récipient de verre

1.1.2.

Utilité de la pièce de verrerie n° 8 de la figure 2 : refroidissement de la vapeur pour qu'elle se liquéfie. 1

1.1.3.

Entrée de l'eau : B 0,5

1.1.4.

Arrêt du fonctionnement : lorsque la température augmente (100 °C si tout est entraîné). 1

1.2. Des « eaux simples » distillées pour l'embellissement du visage

1.2.1.

Nécessité de préparer les feuilles des simples avant l'hydrodistillation : éclatement des cellules végétales pour que les substances organiques à entraîner soient en contact avec l'eau. 1

1.2.2.1.

Phase dans laquelle se trouvent les principes actifs : organique. 0,5

1.2.2.2.

Matériel nécessaire à l'obtention de cette seule phase : ampoule à décanter 1

1.2.2.3.

Entourer le nom du composé chimique usuellement employé lors de l'étape de séchage. 0,5

- éthanol
- anhydride éthanoïque
- sulfate de cuivre anhydre
- diiode
- sulfate de magnésium anhydre

Page 2 : 9

1.3. L'entraînement à la vapeur

1.3.1.
Nature du contenu du ballon **A** : eau — 1

1.3.2.
Pièce de verrerie contenant la matière à traiter : B — 0,5

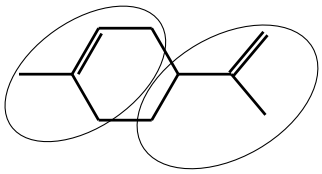
1.3.3.
Condition que doit remplir l'huile essentielle vis à vis de l'eau : non miscibilité — 1

Conséquence de cette condition sur le contenu du récipient **C** : 2 phases — 1

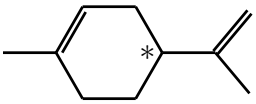
1.4. Extraction du limonène de l'orange et du citron

1.4.1.
La formule brute du limonène est en accord avec la condensation de 2 molécules d'isoprène car formule brute du limonène ($C_{10}H_{16}$) correspond à 2 fois la formule brute de l'isoprène (C_5H_8). — 1

1.4.2.
La molécule de limonène possède un squelette carboné en accord avec la condensation de 2 molécules d'isoprène car — 1



1.4.3.
Identifier l'atome de carbone asymétrique en le marquant d'un astérisque (∗) — 1



1.4.4.
Représentation des deux molécules images l'une de l'autre : — 2

1.4.5.1.
Pouvoir rotatoire α_m de la solution : $\alpha_m = \ell \left([\alpha]_{(+)} C_{(+)} + [\alpha]_{(-)} C_{(-)} \right)$ — 1

1.4.5.2. — 4× 0,5

	$\frac{C_{(+)}}{C}$	$\frac{C_{(-)}}{C}$
Orange	1	0
Citron	0,82	0,18

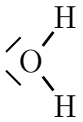
Page 3 : 11,5

1.4.5.3.
Responsable du parfum de l'orange : (+)-limonène — 0,5

2. L'eau : relations structure - propriétés

2.1. Structure de la molécule

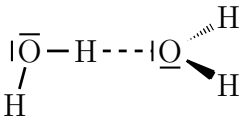
2.1.1.
Formule de Lewis de la molécule d'eau H_2O : $H-\overline{\underline{O}}-H$ — 1

2.1.2.
Géométrie de la molécule d'eau :  — 1

Angle $\widehat{HOH} = 105°$ (angle strictement inférieur à 109° et supérieur à 100°). — 0,5

2.2. Une interaction particulière entre molécules d'eau

2.2.1.1.
Nom de l'interaction : liaison hydrogène — 0,5

Représentation :  — 1

2.2.1.2.
Compatibilité avec l'évolution des températures de changement d'état : les températures de changement d'état sont des fonctions croissantes de la masse molaire. Cependant, les températures de fusion et d'ébullition de l'eau sont anormalement élevées, une interaction assez forte existe entre les molécules d'eau et n'existe pas entre les autres molécules H_2X (ou du moins avec une intensité plus faible). — 2

2.2.1.3.
Nombre maximal de liaisons : 4 — 0,5

Géométrie de l'édifice formé autour d'une molécule d'eau dans la glace : la molécule d'eau est au centre d'un tétraèdre. — 1

2.2.1.4.
Entourer les molécules pour lesquelles peuvent exister le même type d'interaction entre molécules semblables :
H_2 CH_4 $\boxed{NH_3}$ $\boxed{HF}$ PH_3 H_2S CH_2F_2 — $2\times 0,5 - 0,5$ par erreur

Page 4 : 9

2.3. L'eau solvant : influence de la polarité dans la solubilisation

2.3.1.
Électronégativité : aptitude d'un atome à attirer les électrons. 1

2.3.2.
La liaison O−H est polarisée : $\boxed{\text{oui}}$ non *Entourer la réponse correcte.* 0,5

Si oui, polarisation : $\overset{\delta^-}{O}$—$\overset{\delta^+}{H}$ 1

2.3.3.
La molécule d'eau est polaire car le barycentre des charges négatives (sur l'atome d'oxygène) ne coïncide pas avec celui des charges positives (au milieu des 2 atomes d'hydrogène). La somme des moments dipolaires associés aux liaisons O−H est non nulle. *(Les 2 réponses sont acceptées.)* 2

2.3.4.
Classement du moins soluble au plus soluble dans l'eau : 1

$CH_2{=}CH{-}CH_3$ $CH_3{-}CH_2{-}Cl$ $CH_3{-}COOH$

2.3.5.
L'hexane est une molécule polaire $\boxed{\text{apolaire}}$ *Entourer la réponse correcte.* 0,5

2.3.6.
Les hydrocarbures sont responsables des marées noires car ils sont insolubles dans l'eau et moins denses : ils forment une couche à la surface de l'eau. 1

2.3.7.
Cocher les réponses correctes. 1

Composé	Soluble	Insoluble
Éthanol	×	
Dodécan-1-ol		×

Justification : le groupe O−H est polaire et favorise la solubilité dans l'eau. Le groupe alkyle est apolaire et limite la solubilité et ce d'autant plus qu'il est grand. 1

Page 5 : 9

3. Étude des réactions de substitution nucléophile - Choix d'un solvant

3.1. Étude de la loi de vitesse

3.1.1.1.
Les prélèvements successifs ne modifient pas la loi de vitesse de la réaction car ils ne modifient que les quantités de matière et pas les concentrations. Or la vitesse dépend des concentrations. 1

3.1.1.2.
Équation de la réaction de dosage des ions HO^- et sa constante d'équilibre : 1 + 1

$$HO^- + H_3O^+ = 2\,H_2O \qquad K^\circ = K_e^{-1} = 1{,}0 \times 10^{14}$$

3.1.1.3.
Relation entre y, V_P, C et V_E : $y\,V_P = C\,V_E$ 1

3.1.1.4. 2

t / [h]	$[HO^-]$ / mol·L^{-1}	$[\mathbf{A}]$ / mol · L^{-1}
0,5	$4{,}7 \times 10^{-2}$	$4{,}7 \times 10^{-2}$
8,0	$1{,}6 \times 10^{-2}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$

3.1.1.5.
Expressions de $[HO^-]$ et $[\mathbf{A}]$:
$[HO^-] = \dfrac{C\,V_E}{V_P} + a$ 1
Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction : $2\,a - [HO^-] = a - [\mathbf{A}]$
donc $[\mathbf{A}] = [HO^-] - a = \dfrac{C\,V_E}{V_P}$ 1

t / [h]	$[HO^-]$ / mol·L^{-1}	$[\mathbf{A}]$ / mol · L^{-1}
0,5	$9{,}8 \times 10^{-2}$	$4{,}7 \times 10^{-2}$
8,0	$6{,}7 \times 10^{-1}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$

1

Conclusion : à concentration initiale en **A** donnée, la concentration en $[\mathbf{A}]$ évolue de la même façon quelle que soit la concentration initiale en HO^-. La vitesse de réaction est indépendante de la concentration en HO^-. 2

3.1.1.6.1.
Méthode de détermination de k_1 :
$\ln \dfrac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]_0} = -\,k_1\,t$ 1
Si on trace $\ln \dfrac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]_0}$ en fonction de t, on obtient une droite de coefficient directeur $-\,k_1$. 1 1

3.1.1.6.2.
Expression de la vitesse volumique de réaction $v = -\dfrac{d[A]}{dt}$: 1
$v = -\dfrac{d[A]}{dt} = k_1\,[\mathbf{A}]$

Page 6 : 15

3.1.2.
Détermination de α, β et k_2 :

- À $[\mathbf{D}]_0$ identique, si $[HO^-]_0$ est multiplié par 2, v_0 est multipliée par 2 : $\beta = 1$ — 1
- À $[HO^-]_0$ identique, si $[\mathbf{D}]_0$ est multiplié par 2, v_0 est multipliée par 2 : $\alpha = 1$ — 1
- On calcule $\dfrac{v_0}{[HO^-]_0\,[\mathbf{D}]_0}$ pour chaque expérience, on trouve $4{,}4 \times 10^{-2}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$, $4{,}4 \times 10^{-2}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$ et $4{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$. — 2
  La moyenne donne $k_2 = 4{,}4 \times 10^{-2}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$

3.2. Choix du solvant

3.2.1.
Influence de ε_r sur la réactivité de l'ion I^- : plus ε_r est grande, moins l'ion I^- est associé à son contre-ion (attraction cation-anion plus petite), plus I^- est réactif. — 1

3.2.2.
Intervention de I^- dans une étape influençant la cinétique de réaction : plus ε_r est petite, plus la vitesse de réaction est grande. I^- n'intervient pas dans une étape influenąnt la vitesse de réaction. — 1

3.3. Utilisation d'un agent de transfert de phase

3.3.1.
Rôle d'un agent de transfert de phase : espèce soluble dans les deux phases en présence qui entraîne un réactif soluble dans une phase dans l'autre phase où il peut réagir avec un autre réactif. — 2

3.3.2.
Placer les espèces dans la (ou les) phase(s) dans laquelle (lesquelles) elles sont solubles : — 8 × 0,5 (−0,5 par erreur)

phase aqueuse			
Na^+	$C\ell^-$	CN^-	$(C_{10}H_{21})_3N^+CH_3$
$(C_{10}H_{21})_3N^+CH_3$, $C\ell^-$		$(C_{10}H_{21})_3N^+CH_3$, CN^-	
$CH_3-(CH_2)_7-CN$		$CH_3-(CH_2)_7-C\ell$	
phase organique peu polaire			

3.3.3.
Phase dans laquelle se déroule la réaction : aqueuse $\boxed{\text{organique}}$ — 1
Entourer la réponse correcte

Page 7 : 13

4. Synthèses en microémulsions

4.1. Solution de la chimie verte : synthétiser dans l'eau

4.1.1.

	inflammable	danger pour la santé	explosif	toxicité aiguë	nocif, irritant	nocif pour l'environnement
Éthanol	×					
Propanone	×				×	
Cyclohexane	×	×			×	×
Trichlorométhane		×		×		

4 $-0,5$ par erreur

4.1.2.
Cocher les problèmes rencontrés lorsqu'on utilise de l'eau comme solvant en chimie organique.

Mauvaise miscibilité avec les molécules organiques apolaires	×
Ressource limitée	
Problème de séparation entre les produits et l'eau	×
Risque d'obtention de résidus hydrogénés toxiques	

4 ×0,5

4.1.3.1.

Dispersion colloïdale	Phase dispersée	Milieu de dispersion	Exemples
Aérosol	Solide ou liquide	Gaz	Brouillard
Émulsion	Liquide	Liquide	Crème cosmétique
Mousse	Gaz	Liquide	Blanc en neige

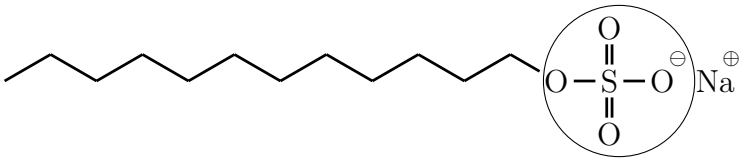
2 ($-0,5$ par erreur ou oubli)

4.1.3.2.1.

chlorure d'octyldiméthylbenzylammonium	C
stéarate de glycéryle	N
dodécylsulfate de sodium (SDS)	A
phosphatidylcholine	Z

4× 0,5

4.1.3.2.2.
Entourer la partie hydrophile.

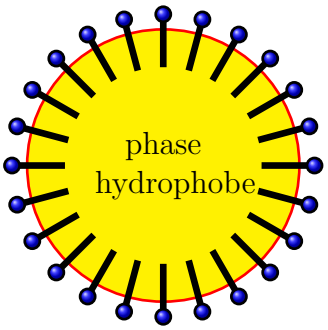


1

Page 8 : 11

4.1.3.2.3.
Stabilisation d'une émulsion par un tensioactif : le tensioactif se place à l'interface entre la phase aqueuse et la phase hydrophobe, ceci diminue la tension superficielle et facilite la formation des émulsions. 1

Schéma : 1



phase aqueuse

4.1.3.2.4.

Nom de l'édifice	micelle	micelle inverse	vésicule	tensioactifs dispersés	bicouche
N° schéma	1	5	2	4	3

2 ($-0,5$ par erreur ou oubli)

4.1.3.3.1.
Entourer le matériel nécessaire : 1

- Éprouvettes : 1 L ; 500 mL ; 250 mL ; 100 mL ; 50 mL
- Fioles jaugées : 1,00 L ; 500,0 mL ; 250,0 mL ; 100,0 mL ; $\boxed{\text{50,0 mL}}$; 25,0 mL
- Erlenmeyers : 500 mL ; 250 mL ; 100 mL ; 50 mL
- Pipettes jaugées : $\boxed{\text{25,0 mL}}$; 10,0 mL ; 5,0 mL ; 1,00 mL

Mode opératoire : 4×0,5
- On prélève la solution mère à l'aide de la pipette jaugée, munie d'une propipette, et prélablement rincée avec cette solution.
- On introduit le volume prélevé dans la fiole jaugée après l'avoir rincée à l'eau distillée.
- On ajoute de l'eau pour la remplir partiellement avant d'agiter pour homogénéiser.
- À l'aide d'une pipette Pasteur, on ajoute le solvant jusqu'au trait de jauge avant d'agiter à nouveau.

4.1.3.3.2.
Type d'espèces présentes auxquelles est liée la conductivité : ions 0,5

Entourer les types de tensioactifs dont on peut mesurer la conductivité :

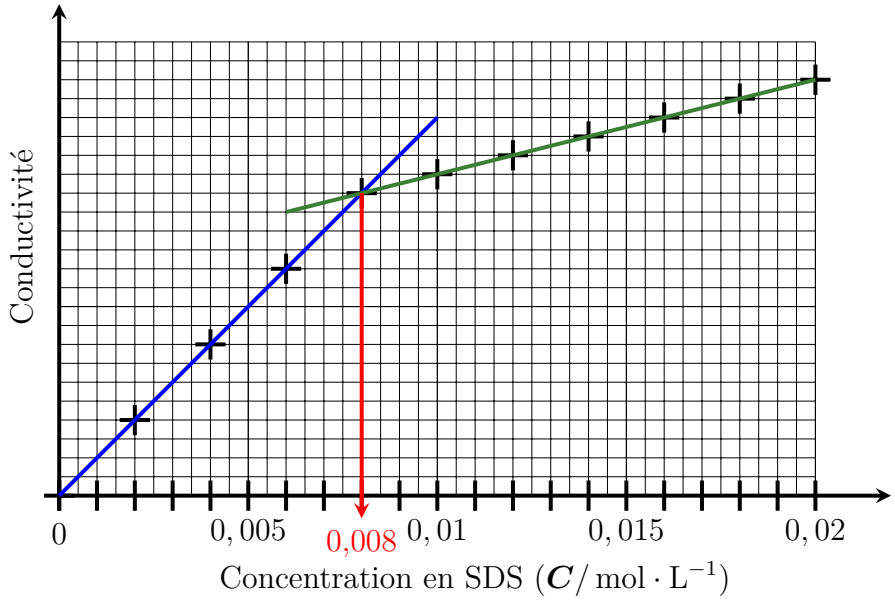
$\boxed{\text{cationique}}$ $\boxed{\text{anionique}}$ non ionique zwitterionique 1

Page 9 : 8,5

4.1.3.3.3.
Détermination de la CMC 1

Principe de la détermination : pour une concentration inférieure à la CMC, la conductivité est une fonction linéaire de la concentration. Pour C supérieure à la CMC, la conductivité est une fonction affine de C. On recherche l'intersection des deux droites-supports.

2



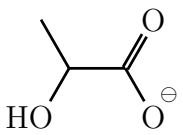
$CMC = 8{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}

4.2. Formulation d'un shampooing

4.2.1.
Cocher la case correspondant à la bonne caractéristique du shampooing 1

Shampooing	**A**	**B**
Anionique	×	
Non ionionique		×

4.2.2.1.
Ion lactate : 1



4.2.2.2.
Équation de la réaction entre AH et l'eau : 1

$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

4.2.2.3.

pH du shampooing : $pH = pK_A + \log \dfrac{[A^-]}{[AH]} = 6,8$ 1

Page 10 : 7

4.2.3.1.

Un tensioactif de HLB élevée est plutôt $\boxed{\text{hydrophile}}$ hydrophobe 1

Entourer la réponse convenable

4.2.3.2.

Cocher le tensioactif adapté à un shampooing :

Tensioactif	HLB	Choix
T1	$1 - 4$	
T2	$6 - 8$	
T3	$15 - 18$	$\times$

1

4.3. Synthèse d'un ester en émulsion

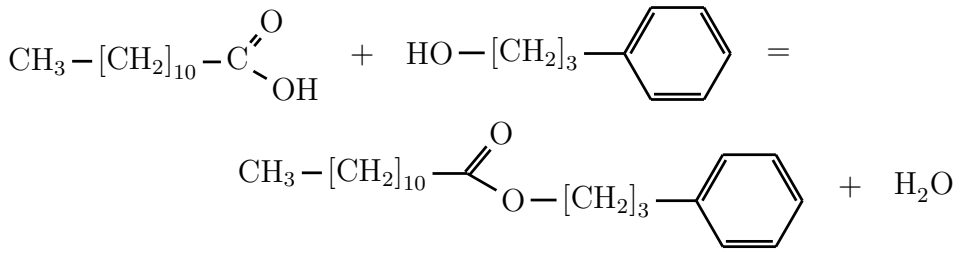
4.3.1.

Montage permettant d'effectuer la synthèse : montage à reflux 0,5

4.3.2.

Nom de la réaction : estérification 4 $\times$

Caractéristiques : lente, limitée, athermique 0,5



1

4.3.3.

Famille d'autre réactif utilisé pour améliorer le rendement : anhydride d'acide ou chlorure d'acyle 0,5

4.3.4.1.

Produit secondaire : eau 0,5

4.3.4.2.

Il est surprenant de faire cette réaction dans l'eau car les réactifs ne sont pas miscibles avec l'eau. 0,5

4.3.4.3.

Le DBSA joue le rôle de catalyseur car c'est un acide, or les acides catalysent la réaction. 0,5

4.3.4.4.

Rendement de la réaction :

Quantités de matière initiales :

Acide dodécanoïque : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{5,00}{200} = 2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ 0,5

3-phénylpropan-1-ol : $n_P = \dfrac{V_P\,\rho_P}{M_P} = \dfrac{3,37 \times 1,01}{136} = 2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ 1

Les réactifs sont en proportions stœchiométriques. La quantité maximale d'ester est $n_{E,\max} = 2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ 0,5

Quantité d'ester obtenue : $n_E = \dfrac{m_E}{M_E} = \dfrac{7,08}{318,0} = 2{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ 0,5

Rendement : $r = \dfrac{n_E}{n_{E,\max}} = \dfrac{2{,}2 \times 10^{-2}}{2{,}5 \times 10^{-2}} = 0,89$ soit $89\,\%$ 0,5

Page 11 : 10,5