OLYMPIADES NATIONALES
DE LA CHIMIE 2001
****

EPREUVE PRATIQUE
CORRIGE
****

NOM :

PRÉNOM :

TERMINALE[1] **:** **S** **CLPI**

CENTRE[1] **:** **ENCPB** **ENSCP** **UPMC**

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Notes

- ***La numérotation des questions correspond à la numérotation des étapes du protocole (la numérotation des questions commence par conséquent à 3).***
- ***La note minimale de chaque question est* 0.**
- ***Les résultats numériques seront donnés avec 3 chiffres significatifs au maximum.***

[1] Entourer la bonne réponse

	P		M	
3. Calculer la valeur de la quantité de matière de permanganate de potassium apportée				
24 mmol		1		
5.1 Calculer la valeur de la quantité de matière d'acétate d'isoeugénol				
9,7 mmol		1		
5.2. Quels sont les rôles essentiels du dichlorométhane et de l'eau introduits dans l'erlenmeyer au point 3 ?				
Dichlorométhane : *dissoudre l'acétate d'isoeugénol*				*1*
Eau : *dissoudre le permanganate de potassium*				*1*
5.3. Équilibrer la demi-équation organique écrite sous la forme suivante (Ar désigne le noyau benzénique substitué) : $ArCH{=}CHCH_3 + x\ H_2O = ArCHO + H_3CCOOH + y\ H^+(aq) + z\ e^-$				
$ArCH{=}CHCH_3 + 3\ H_2O = ArCHO + H_3CCOOH + 6\ H^+(aq) + 6\ e^-$ *Noter en tout ou rien* *Accepter tout symbole (simple ou double flèche).*		2		
Sous-total		P1 = 4		M1 = 2

NOTE : *le principe de la catalyse par transfert de phase est pour l'instant passé sous silence et sera évoqué plus loin, lorsque la manipulation qualitative aura été réalisée (point **37** du protocole).*

	P		M	
5.4. et 6.1. Noter ici vos observations concernant l'évolution de l'aspect de l'erlenmeyer.				
Disparition progressive de la coloration violette *Apparition d'un solide (particules) marron* *½ point si il manque l'observation du solide*				*1* *1*
6.2. À quelle espèce chimique apparue est-il possible d'attribuer l'évolution observée ci-dessus ?				
MnO_2				*1*
6.3. À ce stade, équilibrer la demi équation mettant en jeu l'ion permanganate et l'espèce chimique identifiée précédemment.				
$MnO_4^- + 4H^+(aq) + 3\,e^- = MnO_2 + 2\,H_2O$		1		
6.4. Écrire alors l'équation bilan correspondante, avec les notations simplifiées précédentes.				
$ArCH{=}CHCH_3 + 2\ MnO_4^- + 2\ H^+(aq)$ *$= ArCHO + H_3CCOOH + 2\ MnO_2 + H_2O$* *(accepter tout symbole, simple ou double flèche)*		1		
6.5. En déduire, en justifiant la réponse, quelle est l'espèce chimique limitant le rendement de la transformation.				
Acétate d'isoeugénol ($2 \times 9{,}7 < 24$) *Noter en tout ou rien (0 si pas de justification)*		1		
Sous-total		P2 = 3		M2 = 3

	P		M	
6.6. Quel risque y a-t-il par conséquent pour l'obtention du produit dans les conditions opératoires indiquées ?				
Oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique				*1*
6.7. Quelle précaution est prise dans le protocole pour limiter ce risque ?				
Limiter la durée de réaction				*1*
9. Pourquoi faut-il rincer l'erlenmeyer et le contenu du büchner au dichlorométhane ?				
Pour récupérer le maximum d'acétate de vanilline				*1*
11.1. Identifier les couches en justifiant la réponse.				
Couche supérieure : *phase aqueuse* Couche inférieure : *phase organique* *La densité de la phase organique (voisine de 1,35) est a priori supérieure à celle de la phase aqueuse (voisine de 1)* *RQ : si identification par introduction d'une goutte d'eau ou de dichlorométhane : bonus de 1 pt*				*1* *1* *(+1)*
11.2. Pourquoi utiliser un erlenmeyer sec pour recueillir la phase organique ?				
Pour ne pas rajouter d'eau				*1*
12 et 14.1. Quel est le rôle de l'extraction au dichlorométhane ?				
Récupérer la petite quantité d'acétate de vanilline dissous dans l'eau (où il est légèrement soluble)				*1*
Sous-total		P3 = 0		M3 = 7 (+1)

	P		M	
15. Pourquoi la phase organique est-elle trouble ?				
Parce qu'elle contient un peu d'eau en suspension (éventuellement un peu de célite) *NB : la phase organique pourrait être limpide (cf observation du membre du jury)*				*1*
16. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ? Que se forme-t-il ?				
Éliminer l'eau de la phase organique *NB : accepter toute formulation allant dans ce sens.* *Il se forme un sel hydraté* *Bonus d'1 point si il est précisé $MgSO_4$, 7 H_2O*				*1* *1* *+1*
17. Noter ci-après la valeur m_4 de la masse du ballon d'évaporation vide.				
m_4 =				*1*
18. Pourquoi est-il indiqué d'utiliser « un petit morceau de coton de verre » et non un filtre en papier ?				
Pour limiter la perte de produits				*1*
19.1. Noter ici la valeur m_5 de la masse du ballon contenant le produit et en déduire la valeur de la masse m_6 de ce produit.				
m_5 = m_6 =				*1* *1*
19.2. Calculer la valeur du rendement de la transformation effectuée.				
$\rho = (m_6 / M_{acétate\ de\ vanilline}) / n_{acétate\ d'isoeugénol}$		2		
Sous-total		P4 = 2		M4 = 7 (+1)

	P		M	
21. Quelle est la nature de la réaction effectuée ? Écrire l'équation bilan de la transformation.				
Hydrolyse d'ester $ArOCOCH_3 + H_2O = ArOH + H_3CCOOH$ *(Ar ou R représentant éventuellement le noyau benzénique substitué)*		1 1		
22.1. Quel est le rôle de l'éthanol ?				
Solubiliser l'acétate de vanilline		1		
22.2. Quel est le rôle de l'acide ajouté ?				
Catalyser la réaction		1		
23.1. Quel est l'intérêt du chauffage ?				
Augmenter la vitesse de la réaction		1		
23.2. Pourquoi chauffer « à reflux » ?				
Maintenir une température constante *Pas de perte de solvant*				*1* *1*
Sous-total		P5 = 5		M5 = 2

	P		M	
25. Pourquoi faut-il rincer l'ampoule à décanter et le ballon d'évaporation avec de l'acétone ?				
Dissoudre les composés organiques insolubles dans l'eau *Éliminer l'eau soluble dans l'acétone* *Solvant plus volatil que l'eau (évaporation plus facile)*				*1* *1* *1*
26. Pourquoi faut-il refroidir le ballon et son contenu avant l'extraction ?				
Pour éviter les brûlures *Pour éviter une vaporisation brutale du dichlorométhane (température d'ébullition de 40 °C) et les risques de projection.*				*1* *1*
28. Faire l'inventaire qualitatif du contenu des deux phases, en justifiant la réponse. Il est rappelé que la valeur du pK_A du couple (acide acétique/acétate) est de l'ordre de 4,7 à la température ambiante.				
Phase organique : *Acide acétique* *Vanilline* *Reste éventuel d'acétate de vanilline* *Éthanol* *Dichlorométhane* Phase aqueuse : *Acide acétique* *H^+(aq),* *Cl^-(aq)* *Éthanol* *Eau* ***Traces** de vanilline et d'acétate de vanilline (points mis si précisé « en petite quantité »)*		0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 (+1)		
Sous-total		P6 = 5 (+1)		M6 = 5

	P		M	
33. Noter ci-après la valeur m_7 de la masse du ballon d'évaporation				
m_7 =				*1*
35.1. Noter ci-après la valeur m_8 de la masse du ballon après évaporation du solvant et en déduire la valeur de la masse m_9 de vanilline brute obtenue.				
m_8 = m_9 =				*1* *1*
35.2. Calculer la valeur du rendement global de la transformation effectuée.				
$\rho = (m_9 / M_{vanilline}) / n_{acétate\ d'isoeugénol}$		1		
35.3. Consigner les observations faites sur l'aspect du ballon.				
Liquide visqueux jaune-marron, dont la couleur peut éventuellement changer (passage au bleu, puis rouge vineux).				*1*
Sous-total		P7 = 1		M7 = 4

	P		M	
36.1. Coller ci-après la plaque chromatographique.				
Les 5 points récompensent la réalisation de la CCM, indépendamment de l'allure de la plaque (1 point par dépôt ***identifié****)*				*5*
36.2. Comment mettre en évidence les produits désirés dans les deux solutions préparées ?				
Taches à la même hauteur (même Rf) que la tache des composés de référence.		1		
36.3. Si cela est possible, identifier directement sur la plaque les taches présentes sur celle-ci. Conclure.				
Les bruts réactionnels contiennent les produits attendus et des impuretés (nombreuses…) *Notation : 1 point par produit identifié correctement dans les deux bruts (vanilline et acétate de vanilline dans le 2nd brut, acétate de vanilline dans le 1er brut)*				*3*
Sous-total		P8 = 1		M8 = 8

	P		M	
36.4. Justifier les positions relatives de la vanilline et de l'acétate de vanilline sur la plaque chromatographique.				
Vanilline plus retenue sur la silice car plus polaire que l'acétate *Liaison hydrogène entre le groupe hydroxy de la vanilline et les groupes hydroxy de la silice (bonus pour cette réponse)*		1 (+1)		
36.5. Une analyse chromatographique plus poussée du brut réactionnel obtenu dans cette partie (chromatographie en phase liquide sous haute pression, avec détection par spectroscopie de masse), montre la présence d'acétate d'éthyle dans le mélange. Interpréter la présence de ce composé.				
Formation de l'acétate d'éthyle par estérification entre l'acide acétique formé et l'éthanol présent dans le milieu, *en présence de l'acide chlorhydrique catalyseur.*		1 1		
Sous-total		P9 = 3 (+1)		M9 = 0

	P		M	
37. Consigner ci-après les observations relatives à l'aspect du contenu du tube				
Le permanganate de potassium est insoluble dans le dichlorométhane (les grains tombent au fond du tube)				*1*
38.1. Consigner ci-après les observations relatives à l'aspect du contenu du tube.				
La phase aqueuse (phase supérieure) se colore en violet, *le dichlorométhane reste incolore*				*1* *1*
38.2. À l'aide des observations précédentes, faire l'inventaire des différentes espèces chimiques présentes dans chaque phase.				
Phase aqueuse : *Eau* K^+ MnO_4^- Phase organique : *dichlorométhane*		 0,5 0,5 0,5 0,5		
39.1. Consigner ci-après les observations relatives à l'aspect du contenu du tube.				
La phase organique se colore en violet *La couleur de la phase aqueuse s'atténue* *Il peut apparaître du dioxyde de manganèse à l'interphase*				*1* *1* *(+1)*
Sous-total		P10 = 2		M10 = 5 (+1)

	P		M	
39.2. À l'aide des observations précédentes, faire l'inventaire des différentes espèces chimiques présentes dans chaque phase.				
Phase aqueuse : *Eau* K^+ MnO_4^- *aliquat* Phase organique : *Dichlorométhane* MnO_4^- *(ou $KMnO_4$)* *Aliquat*		 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5		
39.3. Qu'est-il possible d'en déduire ?				
L'aliquat a permis le passage des ions permanganate dans la phase organique.		1		
39.4. L'agent de transfert de phase (aliquat 336) est constitué d'une « paire d'ions intime » formée d'un ion chlorure et d'un ion ammonium quaternaire $[(H_3C)N(C_8H_{17})_3]^+$, soluble dans l'eau. Dans cette paire d'ions, l'ion chlorure peut s'échanger avec un autre anion. Compte tenu de la structure de l'ion ammonium quaternaire, comportant trois longues chaînes carbonées à caractère hydrophobe, la paire d'ions intime est aussi soluble dans le dichlorométhane. Expliquer alors la coloration violette du dichlorométhane dans l'expérience précédemment réalisée.				
Formation d'une paire d'ions (ammonium quaternaire et permanganate), soluble en milieu organique (1 + 1)		2		
39.5. Proposer alors une explication simplifiée du rôle de l'agent de transfert de phase dans la réaction d'oxydation de l'acétate d'isoeugénol.				
Il permet de faire passer les ions permanganate dans la phase organique (1 pt) contenant le produit à oxyder (1 pt), pour que la réaction puisse s'effectuer (0,5 pt).		1 1 0,5		
Sous-total		P11 = 9		M11 = 0