XXVIII$^{es}$ Olympiades Nationales de la Chimie 2012

Thème : "Chimie et eau"

# EPREUVE PRATIQUE
# QUESTIONS ET DOCUMENTS-REPONSES
# DOCUMENT DESTINE AU JURY

**NOM :** **PRÉNOM :**

**TERMINALE**(1) **:** **S** **CLPI**

**CENTRE**(1) **:** **UPMC** **ENCPB**

Durée de l'épreuve : 3 h30

Le document comporte 8 pages.

***Notes importantes***

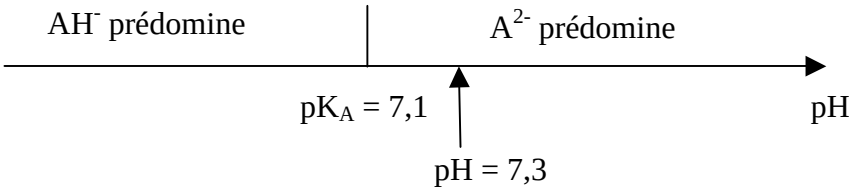
- ***Compléter la « feuille de marche » au fur et à mesure de l'avancée du travail.***
- ***Les valeurs numériques expérimentales seront consignées sur la feuille de marche.***
- ***La numérotation des questions correspond à la numérotation des étapes du protocole.***
- ***Les résultats des calculs numériques seront donnés avec 3 chiffres significatifs au maximum.***
- ***Tout résultat donné sans unité sera considéré comme faux.***

1 (□) Entourer la bonne réponse

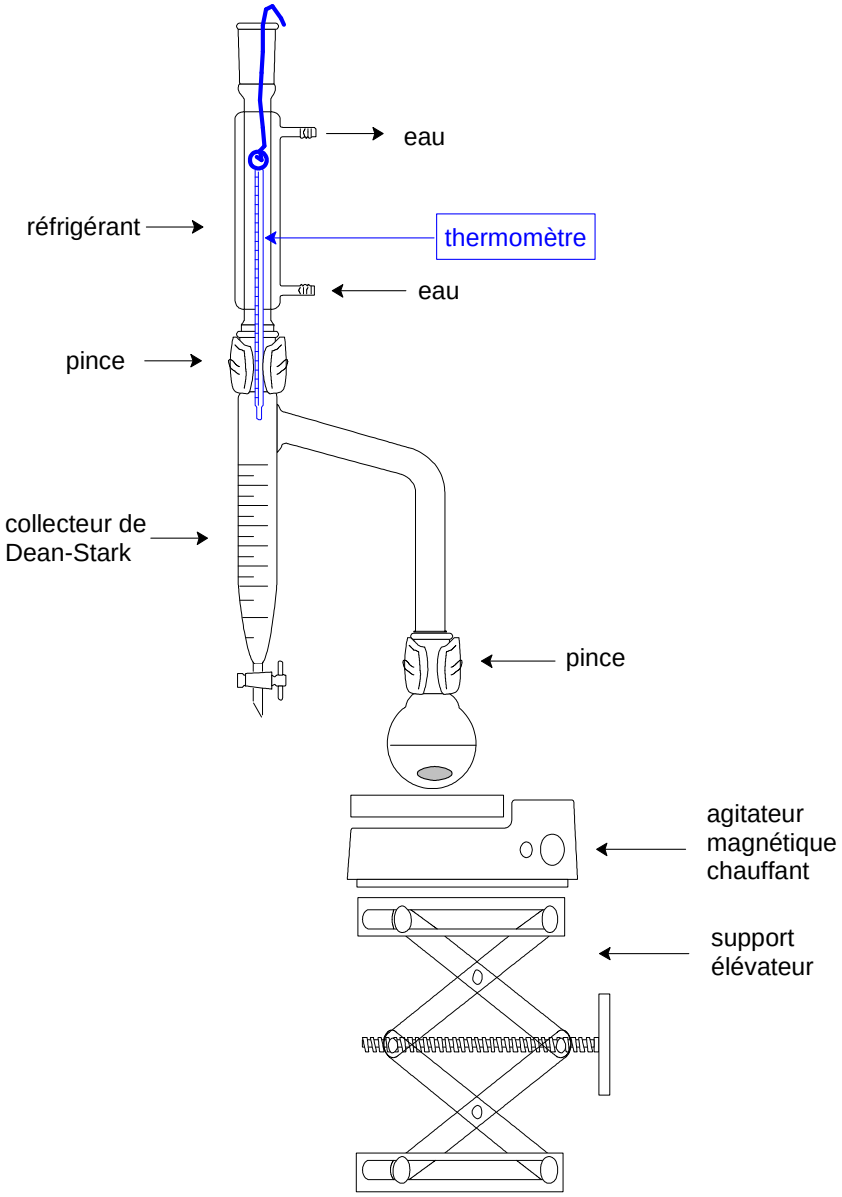
| | **PARTIE 1 : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC) DU DODECYLSULFATE DE SODIUM** | |
|---|---|---|
| **1.** | Donner la formule littérale permettant de calculer la concentration molaire $C_i$ en SDS introduit dans la solution $S_i$. On notera C la concentration de la solution mère de SDS, $v_i$ le volume de solution mère de SDS utilisé et $V_f$ le volume de la fiole. | |
| | La conservation de la matière lors de la dilution conduit à : $$C_i = \frac{Cv_i}{V_f}$$ | **0,5 pt** |
| **2.1** | On définit la grandeur Y, sans unité, par : $Y = \frac{(A - A_1)}{(A_7 - A)}$, où $A_1$ est l'absorbance de la solution $S_1$ et $A_7$ celle de la solution $S_7$. Compléter le tableau suivant : | **2 pts (1pt pour la ligne des C et 1 pt pour la ligne des Y)** |

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $C_i$ (mmol.L$^{-1}$) | 0 | 0,40 | 0,80 | 1,0 |
| A (λ = 610 nm) | | | | |
| Y | | | | |
| N° | 5 | 6 | 7 | |
| $C_i$ (mmol.L$^{-1}$) | 1,5 | 2,0 | 2,5 | |
| A (λ = 610 nm) | | | | |
| Y | | | | |

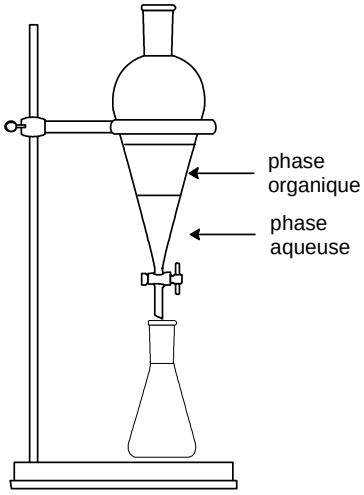
| | | |
|---|---|---|
| **2.2** | Sur papier millimétré, tracer le graphique représentant la grandeur Y en fonction de la concentration en SDS introduit. *Joindre la feuille de papier millimétré à la feuille de marche.* | **2 pts (1 pt pour titre, légende des axes et échelle + 1 pt pour les points)** |
| **2.3** | Pour estimer la concentration micellaire critique du SDS, on procède ainsi :<br>• Tracer la droite passant au plus près des trois derniers points.<br>• Lire l'abscisse du point d'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses : on considérera que cette valeur est une estimation de la CMC du SDS. | |
| | CMC = 1,3 -1,4 mmol.L$^{-1}$ | **1 pt** |
| | | **P1 = 5,5 pts** |

| | | |
|---|---|---|
| **2.4** | Dans l'expérience réalisée, quelle caractéristique visuelle des solutions permet de mettre en évidence la formation des micelles ? | |
| | La couleur des solutions passe du bleu-vert au jaune. | **0,5 pt** |
| **2.5** | Tracer le diagramme de prédominance des espèces $AH^-$ et $A^{2-}$ . Interpréter la couleur de la solution $S_1$. | |
| | Le pKa du couple $AH^-$ / $A^{2-}$ est de 7,10. On obtient donc le diagramme de prédominance suivant.<br>  <br><br>La solution $S_1$ est une solution contenant du BBT à pH = 7,3 : l'espèce majoritaire est alors la forme $A^{2-}$, de couleur bleue. Néanmoins, la concentration de l'espèce $AH^-$, de couleur jaune, étant non négligeable, la couleur de la solution est bleu-vert.<br><br>Remarques : $[A^{2-}] = 1,6\times[AH^-]$ et $\mathcal{E}(A^{2-}) > \mathcal{E}(HA^-)$ | **2 pts (1 + 1)** |
| **2.6** | Quel est le rôle de la solution tampon ? | |
| | La solution tampon permet de maintenir le pH du milieu constant. | **0,5pt** |
| **2.7** | Au vu de la réponse précédente, que peut-on dire du rapport $\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$ dans la solution ? | |
| | On a : $pH = pK_A + \log\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$<br>Puisque le pH du milieu est fixé, le rapport $\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$ est constant au sein de la solution. | **0,5 pt** |
| **2.8** | Proposer une explication au fait que l'espèce $AH^-$ arrive à interagir avec une micelle malgré les interactions répulsives entre les charges négatives des deux entités. | |
| | L'espèce $AH^-$ possède une partie lipophile susceptible d'interagir avec celle des micelles. Cette interaction l'emporte sur la répulsion électrostatique. | **1 pt** |

| | | |
|---|---|---|
| | | **P2 = 4,5 pts** |
| **2.9** | Proposer une explication pour l'évolution de la couleur dans la gamme de solutions réalisée. | |
| | La concentration en ion $AH^-$ au sein de la solution diminue lorsque la concentration en SDS introduit augmente, du fait du transfert d'une partie des ions $AH^-$ de la solution vers les micelles.<br>Comme le rapport des concentrations $\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$ au sein de la solution est constant, par déplacement de l'équilibre acido-basique entre $A^{2-}$ et $AH^-$, une partie des ions $A^{2-}$ libres en solution est transformée en ions $AH^-$. Par conséquent, la concentration en ions $A^{2-}$ libres en solution diminue également.<br>Il s'ensuit que la couleur de la solution passe du bleu-vert au jaune, couleur de la forme $AH^-$, lorsque la concentration en SDS introduit augmente, parce que les ions $AH^-$ contenus dans les micelles colorent aussi la solution. | **3 pts (1 pt pour évolution de $AH^-$ + 1 pt pour évolution de $A^{2-}$ + 1 pt pour évolution de la couleur)** |
| | **PARTIE 2 : SYNTHESE DE L'ACETATE D'ISOAMYLE** | |
| **3.1** | Ecrire l'équation-bilan de la réaction, en donnant les formules semi-développées des réactifs et des produits. | |
| | | **1,5 pt (0,5 pt par molécule)** |
| **3.2** | Quel est le rôle de l'acide paratoluènesulfonique ? | |
| | L'acide paratoluènesulfonique joue le rôle de catalyseur. | **0,5 pt** |
| **3.3** | Calculer les quantités de matière des réactifs. Quel est le réactif limitant ? | |
| | Pour chaque réactif, on utilise la formule : $n = m/M$<br>A. N. : $n_{alcool}$ = 0,200 mol et $n_{acide}$ = 0,240 mol<br>Puisque les coefficients stoechiométriques des réactifs sont tous deux égaux à 1, l'alcool isoamylique est le réactif limitant. | **1,5 pt (0,5*2 + 0,5 pour le réactif limitant)** |
| | | **P3 = 6,5 pts** |

| | | |
|---|---|---|
| **3.4** | L'acide acétique bout à 117 °C et forme avec le cyclohexane un azéotrope de composition massique 97,2 / 2,8 qui bout à 79,7 °C. Quelle est la conséquence prévisible de la présence de cet azéotrope sur le déroulement de l'estérification ? Selon vous, comment en a-t-il été tenu compte lors de la mise au point de cette expérience ? | |
| | Une partie de l'acide acétique peut être transférée dans le collecteur de l'appareil Dean-Stark, d'où l'utilisation d'un excès d'acide acétique. | **1 pt** |
| **4.** | Compléter et légender le schéma ci-dessous : | |
| |  | **Maurice :** **Mettre une légende pour le ballon Légender les pinces.**<br><br>**3 pts (-0,5 par erreur)** |
| | | **P4 = 4 pts** |

| | | |
|---|---|---|
| **7.** | Indiquer la position de l'eau dans le collecteur de l'appareil de Dean-Stark. Justifier. | |
| | L'eau se situe dans la phase inférieure du collecteur puisque $d_{eau} > d_{cyclohexane}$. | **0,5 pt** |
| **8.1** | Sur papier millimétré, tracer le graphique $V_{eau} = f(t)$. *Joindre cette feuille de papier millimétré à la feuille de marche.* | **2 pts (1 pt pour titre, légende des axes et échelle + 1 pt pour les points)** |
| **8.2** | Calculer la quantité de matière d'eau formée si la réaction effectuée est totale. En déduire le volume correspondant à cette quantité de matière d'eau. | |
| | Un tableau d'avancement conduit à :<br>$n_{eau,max} = x_{max} = 0,200$ mol<br>Le volume maximal d'eau est alors :<br>$V_{eau,max} = n_{eau,max} M_{eau} / \rho_{eau} = 3,6$ mL. | **1 pt (0,5 +0,5)** |
| **8.3** | Comparer cette valeur théorique à celle obtenue expérimentalement. Commenter. | |
| | Le volume obtenu expérimentalement (de l'ordre de 4,5 mL), est supérieur au volume théorique. En effet, une partie de l'acide acétique qui a été entraîné par le cyclohexane (du fait de l'azéotrope acide acétique-cyclohexane) s'est dissoute dans l'eau. | **1 pt** |
| **9.** | Commenter le volume final de cyclohexane obtenu. | |
| | Le volume final obtenu expérimentalement est supérieur au volume initial introduit. En effet, lorsqu'on élimine le cyclohexane du milieu réactionnel, une partie de l'acide acétique est aussi entraînée du fait de l'azéotrope acide acétique-cyclohexane. | **1 pt** |
| **10.** | Pourquoi refroidit-on le mélange réactionnel ? | |
| | L'éther diéthylique bout à 35 °C sous pression atmosphérique. S'il était mis en contact avec le mélange réactionnel chaud, il se vaporiserait immédiatement.<br>Par ailleurs, cette précaution élimine les risques de brûlure et permet de réduire les émissions de vapeurs. | **0,5 pt si au moins une des 3 réponses est donnée** |
| | | **P5 = 6 pts** |

| | | |
|---|---|---|
| **12.1** | Quel est le rôle du lavage de la phase organique à l'eau ? | |
| | Ce lavage permet d'extraire la majeure partie des acides présents dans la phase organique. | **1 pt** |
| **12.2** | Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter. Indiquer pour chaque phase : sa nature (organique ou aqueuse), ainsi que ses constituants majoritaires. | |
| |  <br>Comme $d_{éther} < d_{eau}$, la phase organique surnage la phase aqueuse.<br>***Phase inférieure :*** phase aqueuse contenant principalement l'eau, l'APTS et éventuellement des traces d'acide acétique.<br>***Phase supérieure :*** phase organique contenant principalement l'ester synthétisé et de l'éther diéthylique, ainsi qu'éventuellement des traces d'alcool isoamylique, d'acides (acide acétique et APTS) et de cyclohexane. | **3 pts (0,5 pt pour schéma + 0,5 pt pour la position des phases +2 pts pour les constituants majoritaires)**<br>**BONUS : 0,5 pt si évocation des traces** |
| **13.** | Quel est le but du lavage avec la solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de potassium ? Justifier en écrivant l'équation de la réaction mise en jeu. | |
| | Ce lavage a pour but d'éliminer complètement les acides de la phase organique.<br>La réaction mise en jeu est : $H^+ + HCO_3^- = CO_2(g) + H_2O$ | **1 pt (0,5 si équation fausse)** |
| **16.** | Exprimer littéralement puis calculer numériquement la masse théorique d'ester. | |
| | $m_{théo} = x_{max}\ M_{ester} = 0{,}200 * 130{,}1 = 26{,}0$ g | **1 pt** |
| **17.1** | Déterminer le rendement final de la synthèse. | |
| | $\eta = \frac{m_{pur}}{m_{théo}}$ | **1 pt** |
| | | **P6 = 7 pts** |

| | | |
|---|---|---|
| **17.2** | Quel est le rôle de l'étape de distillation ? | |
| | Cette étape vise à purifier le produit. | **0,5 pt** |
| **18.** | Interpréter le chromatogramme obtenu. | |
| | Le candidat doit répondre aux questions suivantes :<br>• Le produit est-il pur ?<br>• A-t-on synthétisé le bon produit ? | **2 pts (1 pt par conclusion)** |
| **19.** | Justifier la position relative des taches correspondant à l'alcool et à l'ester. | |
| | $R_f$(alcool) < $R_f$(ester) car l'alcool effectue plus de liaisons hydrogène avec la silice que l'ester. | **1 pt** |
| **20.** | Sachant que la réaction est équilibrée (K = 4), l'état final obtenu en menant la réaction avec un montage à reflux classique (avec les mêmes quantités de réactifs) serait : | |

| | n(alcool) | n(acide) | n(ester) | n(eau) |
|---|---|---|---|---|
| Etat final (mol) | 0,055 | 0,095 | 0,145 | 0,145 |

Justifier l'intérêt d'opérer avec l'appareil de Dean-Stark.

| | | |
|---|---|---|
| | L'appareil de Dean-Stark permet de déplacer l'équilibre via l'élimination de l'eau du milieu réactionnel et de rendre ainsi la réaction totale. Le rendement de la synthèse en est donc grandement amélioré. | **1 pt** |
| | | **P7 = 4,5 pts** |
| | | **P = 38 pts** |

FIN DU DOCUMENT

XXVIIIes Olympiades Nationales de la Chimie 2012

Thème : "Chimie et eau"

Olympiades Nationales de la Chimie

# EPREUVE PRATIQUE
# FEUILLE DE MARCHE ET DE RESULTATS
# DOCUMENT DESTINE AU JURY

**NOM :** **PRÉNOM :**

**TERMINALE**(1) **:** **S** **CLPI**

**CENTRE**(1) **:** **UPMC** **ENCPB**

*Durée de l'épreuve : 3 h30*

*Le document comporte 3 pages.*

***Notes importantes***

- ***Compléter la « feuille de marche » au fur et à mesure de l'avancée du travail. Noter en particulier l'heure de chaque opération indiquée (heure de début de l'opération).***
- ***Les valeurs numériques expérimentales seront consignées sur la feuille de marche.***
- ***Tout résultat donné sans unité sera considéré comme faux.***
- ***La numérotation des cases (colonne de gauche – Pr) correspond à la numérotation des étapes du protocole.***

1 (□) Entourer la bonne réponse

| P | Horaire | | R |
|---|---|---|---|
| **PARTIE 1 : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC) DU DODECYLSULFATE DE SODIUM** | | | |
| **1.** | | Début de la préparation des solutions | |
| | | Indiquer la couleur de chaque solution : | |

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Couleur | | | | |
| N° | 5 | 6 | 7 | |
| Couleur | | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **2.** | | Absorbance de la solution $S_1$ : $A_1$ = | **4 pts (4 si précis à 0,8 % 2 si précis à 1,6 % 0 sinon)** |
| | | Valeur de la CMC du SDS : CMC = | **4 pts** |
| **PARTIE 2 : SYNTHESE DE L'ACETATE D'ISOAMYLE** | | | |
| **3.** | | Début de l'introduction des réactifs | |
| **6.** | | Début du reflux | |

**7. et 8.**

| t (en min) | Aspect du contenu du Dean-Stark | Température à la base du réfrigérant (en °C) | Volume d'eau mesuré (en mL) |
|---|---|---|---|
| 5 | turbide | 70-73 | 0,5 |
| 10 | turbide | 70-73 | 1 |
| 15 | turbide | 70-73 | 1,6 |
| 20 | turbide | 70-73 | 2,65 |
| 25 | turbide | 70-73 | 3,2 |
| 30 | turbide | 70-73 | 4,5 |
| 35 | limpide en haut | 70-73 | 4,5 |
| 40 | | | |
| 45 | | | |
| 50 | | | |
| 55 | | | |
| 60 | | | |

**8 pts**

**Aspect limpide à la fin : 2 pts**

**Température stable : 3 pts**

**Environ 30 minutes pour obtenir environ 5 mL d'eau : 3 pts**

**R1 = 16**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **9.** | | Volume final de « cyclohexane » :<br>$V_{cyclo_final} = V_{cyclo_init} + 1,5$ mL<br><br>L'acide acétique en excès se répartit entre la phase aqueuse et la phase cyclohexanique de manière variable en fonction de la température observée durant la synthèse. | **2 pts**<br><br>**(1 pt si $V_{final}$ mesuré + 1 pt si $V_{final}$ > $V_{initial}$)** |
| **11.** | | Début des lavages | |
| **14.** | | Fin des lavages | |
| **15.** | | Durée du séchage :<br>Masse du ballon de 100 mL : $m_{100}$ = | **1 pt (5 minutes)** |
| **16.** | | Masse de produit brut : $m_{brut}$ = | **4 pts (si m > 20g) Puis -1 par 20% d'écart** |
| **17.** | | Début de la distillation | |
| | | Fin de la distillation | |
| | | Température du palier d'ébullition : $T_{éb} \approx 140°C$<br><br>masse du pilulier : $m_{pil}$ =<br><br>masse du produit purifié : $m_{pur} \approx 20,5$ g<br>($m_{théo}$ = 24,6 g) | **2 pts : température**<br><br>**5 pts : si r > 75 %**<br>**3 pts : si r > 60 %**<br>**1 pt sinon**<br>**0 si rien** |
| **18.** | | Début de l'élution | |
| | | Fin de l'élution | |
| | | CCM | **1 pt : aspect**<br>**2 pts : taille des taches**<br>**3 pts : nombre de taches** |
| | | Indice de réfraction : 1,395-1,398<br>Température de la mesure : 20°C | **4 pts si bon**<br>**2 pts si approché** |
| | | | **R2 = 24** |
| | | | **R = 40** |

FIN DU DOCUMENT

**NOM du candidat 1 (C1):** **N° du poste :** **Centre :**
**NOM du candidat 2 (C2):** **N° du poste :** **Centre :**

# Grille d'évaluation 2012

***Chaque item doit être évalué. Les numéros dans la colonne P renvoient à la numérotation des étapes.***

Chaque signe ♥ correspond au geste attendu. Les entourer si le geste est bien effectué.

Chaque signe ♠ entouré sanctionne une faute manifeste. Il annulera un signe ♥ dans le décompte final.

| P | Points à évaluer chez le candidat | C1 | C2 |
|---|---|---|---|
| | **Partie 1 : Détermination de la CMC du SDS** | | |
| | Rapidité du démarrage | ♥ | ♥ |
| **1.** | Utilisation de la verrerie adaptée pour la préparation des solutions :<br>• Pipette jaugée pour le BBT<br>• Burette graduée pour la solution de SDS<br>• Fioles jaugées | ♥ | ♥ |
| | Manipulation de la pipette jaugée de 5 mL:<br>• Solution de BBT placée dans un bécher<br>• Utilisation obligatoire de la propipette<br>• Rinçage initial de la pipette avec la solution de BBT.<br>• Pipette verticale<br>• Yeux en face du ménisque<br>• Pointe de la pipette appuyée sur le verre | ♥♥♥♥ | ♥♥♥♥ |
| | Utilisation de la burette :<br>• Placer la solution dans un bécher<br>• Mise en condition : rinçage à l'eau puis avec la solution de SDS (sanctionner si remplissage total de la burette pour le rinçage)<br>• Remplissage de la burette sans bulle sous le robinet<br>• Ajustage au zéro, retrait des éventuelles bulles avec une pipette Pasteur<br>• Volumes de SDS versés précisément<br>• Lecture correcte du volume versé | ♥♥♥♥ | ♥♥♥♥ |
| | Utilisation de la fiole jaugée :<br>• Solution placée dans un bécher<br>• Incliner la fiole sous la burette pour limiter la formation de mousse<br>• Utiliser une pipette pasteur par fiole pour casser la mousse et ajuster au trait de jauge | ♥♥♥ | ♥♥♥ |
| **2.** | Préparation correcte des cuves (suffisamment de solution, pas de traces de doigts, …) | ♥ | ♥ |
| | Faire le blanc avec la solution **tampon** | ♥♥♥ | ♥♥♥ |
| | Première mesure réalisée correctement | ♥ | ♥ |
| **En continu** | Propreté de la paillasse (pas de produit sur la paillasse, paillasse dégagée, flacons de prélèvement non souillés …)<br>Organisation du travail (béchers repérés) | ♠ | ♠ |
| | Flacons refermés après usage | ♠♠ | ♠♠ |
| | Maladresses ne figurant pas dans la grille d'évaluation :<br>•<br>• | ♠♠♠♠ | ♠♠♠♠ |

| | **Partie 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle** | | |
|---|---|---|---|
| **3.** | Transvasement quantitatif des réactifs (rincer les piluliers, utilisation d'un entonnoir à liquide et d'un entonnoir à solide). | ♥♥ | ♥♥ |
| **4.**<br>**5.**<br>**6.** | Agencement du montage (support élévateur en position haute, …)<br>Circulation d'eau (fin filet + arrivée d'eau en bas)<br>Bonne agitation (ni trop forte ni trop violente : pas de pertes sur la paroi du ballon) | ♥♥♥ | ♥♥♥ |
| **7.** | Repérage des niveaux de l'interface avec un feutre, toutes les 5 minutes | ♥♥ | ♥♥ |
| **8.** | Recueil séquentiel de l'eau du collecteur de l'appareil de Dean-Stark<br>Lecture correcte des volumes dans l'éprouvette graduée | ♥♥♥ | ♥♥♥ |
| **9.** | Distillation complète du cyclohexane | ♥♥ | ♥♥ |
| **10.** | Refroidissement du ballon | ♥ | ♥ |
| **11.** | Transvasement sans perte du milieu réactionnel (avec entonnoir) | ♥ | ♥ |
| **12.**<br>**13.**<br>**14.** | Tenue correcte de l'ampoule à décanter<br>Dégazage fréquent<br>Bouchon enlevé lors de la décantation et de la séparation des phases<br>Lors du dernier lavage, vérifier que le candidat a laissé passer une goutte de phase organique plutôt que le contraire<br><br>Erreurs ne figurant pas dans la grille | ♥♥♥<br>♥♥♥<br><br><br>♠♠ | ♥♥♥<br>♥♥♥<br><br><br>♠♠ |
| **15.** | Le pot de sulfate de magnésium anhydre est refermé<br>Introduction progressive (ni trop, ni pas assez : poudre fine en suspension)<br>Filtration correcte (pas de solide dans le filtrat, pas de liquide à côté du ballon) | ♥♥ | ♥♥ |
| **16.** | Ballon prépesé | ♥ | ♥ |
| **17.** | Agencement du montage à distiller<br>Contrôle de la température<br>Pesée correcte du liquide (pilulier prépesé) | ♥♥♥♥ | ♥♥♥♥ |
| **18.** | Trait de crayon droit et léger (ne pas gratter la silice)<br>Préparation des solutions à déposer (respect des quantités)<br>Dépôts (ni trop ni trop peu : capillaire tenu bien droit)<br>Taches équidistantes<br>Niveau de l'éluant dans la cuve<br>Ne pas bouger la cuve lors de l'élution<br>Arrêter l'élution à environ 1 cm et noter le front de l'éluant<br>Révélation : penser à entourer les taches | ♥♥♥<br>♥♥♥ | ♥♥♥<br>♥♥♥ |
| | **Sécurité** | | |
| | Port de lunettes de sécurité : 2 signes ♠ par oubli<br>Usage inapproprié des gants<br>Maladresses graves ne figurant pas dans la grille d'évaluation (préciser éventuellement)<br><br>Blouse fermée et cheveux attachés<br>Objet quelconque porté à la bouche | ♠♠♠♠<br><br>♠♠<br><br><br>♠♠ | ♠♠♠♠<br><br>♠♠<br><br><br>♠♠ |