22EMES OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE
MARS 2006

La chimie, une science au service de l'habitat

EPREUVE PRATIQUE MODE OPERATOIRE

****

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte **10** feuilles

http://unesco.ville-lehavre.fr/Galerie/images

Introduction

Au lendemain de la seconde guerre mondiale, Auguste PERRET découvre la ville du Havre dont le cœur est détruit à 80 %. La « Porte Océane », par laquelle les étrangers découvraient la France, était devenue l'une des villes les plus sinistrées d'Europe. Paradoxalement, du fait même de l'ampleur des destructions, tout allait redevenir possible. En 1945, le gouvernement français nomme Auguste PERRET Architecte en chef de la reconstruction du Havre. Pour redonner vie à l'une des plus grandes villes de France, Auguste PERRET songe à un projet inouï, expression de son Classicisme Structurel et vision humaniste de l'architecture contemporaine.

Premier architecte à oser le béton pour la construction d'immeubles, il était convaincu de sa nécessité pour des raisons économiques. Le béton était aussi la seule matière capable de concrétiser ses rêves pour Le Havre.

L'espace reconstruit jouit d'une personnalité unique dans l'histoire de la reconstruction d'après-guerre. Plus qu'un témoignage architectural, l'œuvre d'Auguste PERRET au Havre a valeur de legs universel qui illustre tout un état d'esprit d'après-guerre en Europe.

Dernière réalisation du Maître disparu en 1954, Le Havre reste également son chef d'œuvre.

(extrait du site http://unesco.ville-lehavre.fr/ *: témoignage vivant d'un humaniste architectural)*

Les Romains furent sans doute les premiers à fabriquer des liants hydrauliques susceptibles de durcir sous l'eau. Pour cela, ils mélangeaient de la chaux et des cendres volcaniques de la région de Pouzzoles.

Plus récemment, au XIXème siècle, lors de recherches sur le mécanisme de prise des chaux naturelles, Louis VICAT (1786 – 1861) étudie et découvre leurs principes d'hydraulicité sur le chantier du pont de Souillac. Ces études lui permettent dès 1817 de mettre au point la fabrication de la chaux hydraulique artificielle et du ciment naturel. Il donne des indications précises sur les proportions de calcaire et de silice nécessaires pour constituer le mélange qui, après cuisson et broyage donnera le ciment artificiel. Il découvre le *clinker*, élément constitutif du « ciment lent » et permet la fabrication artificielle du ciment PORTLAND (« l'or gris ») à partir de 1840. Il invente également *l'aiguille Vicat* qui permet de déterminer le temps de prise.

Louis VICAT ne prit aucun brevet d'invention. Il refusa un fauteuil à l'Académie des Sciences de Paris afin de poursuivre ses recherches, ce qui lui valut une reconnaissance internationale.

Dès les origines de la fabrication du béton de ciment PORTLAND, commencent les recherches sur l'incorporation de produits susceptibles d'améliorer certaines de ses propriétés. Les *superplastifiants* sont en général des produits de synthèse organique. Introduits dans un béton peu avant sa mise en œuvre, leur fonction principale est de provoquer un accroissement de l'ouvrabilité du mélange.

L'industrie cimentière met aujourd'hui à la disposition de l'utilisateur un grand nombre de ciments qui présentent des caractéristiques bien définies et adaptées à des domaines d'emploi déterminés. En particulier, les ciments au laitier sont bien adaptés aux travaux de fondation d'ouvrages massifs (piles d'ouvrages d'art, barrages, etc.) et aux travaux en eaux agressives (eaux de mer, eaux industrielles par exemple).

NOTE : des renseignements complémentaires peuvent être obtenus sur l'encyclopédie libre en ligne www.wikipedia.org.

Principe de la manipulation

L'épreuve consiste en deux parties indépendantes :

- la préparation d'un précurseur de superplastifiant, l'acide benzène-1,2-dicarboxylique ou, plus simplement, acide *ortho*-phtalique ;
- le dosage des ions aluminium(III) présents dans un « ciment au laitier »

Le ciment au laitier, aimablement fourni par la société VICAT, correspond à la dénomination normalisée CEM III/B 32.5 N CE PM-ES-NF. Ces codes ont la signification suivante :

- **CEM III** désigne un ciment de haut-fourneau, contenant au moins 36 % de laitier[1] de haut-fourneau ;
- **/B** concerne la quantité de laitier ;
- **32.5** est la classe de résistance à la compression, au moins supérieure à 32,5 MPa à 28 jours ;
- **N** est une précision sur la résistance à 7 jours, au moins égale à 16 MPa ;
- **CE** indique la conformité aux normes européennes ;
- **PM-ES NF** indique qu'il est classé dans la catégorie « Prise Mer, Eaux Sulfatées », donc l'adaptation aux travaux en eaux agressives et qu'il est conforme aux normes françaises.

*Le groupe Manipulation des Olympiades Nationales tient ici à remercier chaleureusement la société **Vicat** et, plus particulièrement, Monsieur Alain BERNO, pour la fourniture du ciment et pour tous les documents et informations qu'elle a bien voulu nous transmettre.*

*Le groupe remercie aussi chaleureusement la société **Sanofi-Aventis** et, plus particulièrement, Monsieur Pascal DESMAZEAU pour la fourniture des produits chimiques utilisés dans la manipulation.*

(1) Le laitier – *slag* en anglais – est un sous-produit métallique issu de la réduction des oxydes métalliques dans les hauts-fourneaux. Formé en cours de fusion, il rassemble les impuretés et se compose surtout de silicates métalliques. Il peut être utilisé pour la fabrication des ciments dits « GGBS » (*ground granulated blast furnace slag*).

Données utiles

NOTE : la notation de Guggenheim *grandeur* / unité désigne la valeur numérique de la grandeur dans l'unité correspondante. Ainsi, $M / \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ désigne la valeur de la masse molaire M exprimée en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

	Formule brute	Masse molaire $M / \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
1,2-diméthylbenzène[2]	C_8H_{10}	$1{,}06 \times 10^2$
Acide benzène-1,2-dicarboxylique[3]	$C_8H_6O_4$	$1{,}66 \times 10^2$
permanganate de sodium (cristaux de mono-hydrate)	$NaMnO_4,H_2O$	$1{,}60 \times 10^2$
dioxyde de manganèse	MnO_2	87,0

Masse volumique du 1,2-diméthylbenzène : $\rho = 0{,}878\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$

Masse molaire de l'aluminium : $M(\mathrm{Al}) = 27{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{p}K_A$ des couples faisant intervenir l'acide benzène-1,2-dicarboxylique noté H_2A :

H_2A / HA^- : $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}0$ $\qquad$ HA^- / A^{2-} : $\mathrm{p}K_{A2} = 5{,}3$

Données relatives à la solubilité dans l'eau des composés utilisés

Composé \ Température	$\theta \approx 85\ °C$	$\theta \approx 20\ °C$
1,2-diméthylbenzène	nulle	nulle
Acide benzène-1,2-dicarboxylique	faible	très faible
permanganate de sodium	importante	faible
dioxyde de manganèse	très faible	très faible

(2) Ou *ortho*-xylène

(3) Ou acide *ortho*-phtalique ou, encore, *o*-phtalique

Données relatives aux risques et à la sécurité

1,2-diméthylbenzène	**R 10** : Inflammable **R 20 / 21** : Nocif par inhalation et par contact avec la peau **R 38** : Irritant pour la peau **S 25** : Éviter le contact avec les yeux
acide benzène-1,2-dicarboxylique	**R 36 / 37 / 38** : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. **S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste **S 37 / 39** : Porter des gants appropriés et des un appareil de protection des yeux/du visage
permanganate de sodium	**R 8** : Favorise l'inflammation des matières combustibles **S 17** : Tenir à l'écart des matières combustibles
dioxyde de manganèse	**R 20 / 22** : Nocif par inhalation et par ingestion **S 25** : Éviter le contact avec les yeux
celite	**R 20** : Nocif par inhalation **R 40** : Possibilité d'effets irréversibles **S 36 / 37** : Porter un vêtement de protection et des gants appropriés **S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin
anhydride *ortho*-phtalique	**R 22** : Nocif en cas d'ingestion **R 37 / 38** : Irritant pour les voies respiratoires et la peau. **R 41** : Risque de lésions oculaires graves **R 42 / 43** : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau **S 23** : Ne pas respirer les gaz/vapeurs/fumées/aérosols **S 24 / 25** : Éviter le contact avec la peau et les yeux **S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste **S 37 / 39** : Porter des gants appropriés et des un appareil de protection des yeux/du visage **S 46** : En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin
solution concentrée de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)	**R 34** : Provoque des brûlures **R 37** : Irritant pour les voies respiratoires **S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste **S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin
sulfite de sodium	**R 22** : Nocif en cas d'ingestion **R 36 / 37 / 38** : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. **S 24 / 25** : Éviter le contact avec la peau et les yeux

solution aqueuse de zinc(II)	**R 36 / 38** : Irritant pour les yeux et la peau **R 50 / 53** : Très toxique pour les organismes aquatiques **S 22** : Nocif en cas d'ingestion **S 25** : Éviter le contact avec les yeux **S 60** : Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux **S 61** : Éviter le rejet dans l'environnement
solution aqueuse d'EDTA	**R 36 / 37 / 38** : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. **S 26** : En cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau **S 36** : Irritant pour les yeux
hexaméthylènetétramine (HMTA)	**R 42 / 43** : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau **S 22** : Nocif en cas d'ingestion **S 24** : Éviter le contact avec la peau **S 27** : Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé
solution d'orangé de xylénol	**S 22** : Nocif en cas d'ingestion **S 24 / 25** : Éviter le contact avec la peau et les yeux

Le port des lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute l'épreuve.

Ne jeter aucun produit organique à l'évier. Recueillir les résidus et solvants dans les bidons de récupération prévus à cet effet.

Les produits solides obtenus seront laissés dans les boîtes de Pétri.

Notes importantes

Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies.

L'évaluation portera sur la qualité des gestes expérimentaux, la compréhension des principes et phénomènes, le rendement de la synthèse, l'aspect du produit obtenu et la précision du travail.

Tout manquement aux règles de sécurité sera sanctionné.

Mode opératoire

PARTIE 1 – Préparation de l'acide benzène-1,2-dicarboxylique (ortho-phtalique)

La préparation du composé nécessite l'ajout de 1,2-diméthylbenzène (*ortho*-xylène) – contenu dans une ampoule de coulée – à une solution aqueuse de permanganate de sodium contenue dans un tricol équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre.

Le tricol contient une olive aimantée pour l'agitation et il est placé dans un bain-marie posé sur un agitateur magnétique chauffant, lui-même posé sur un support élévateur.

1. Prévoir le montage en conséquence.

2. Dans le tricol contenant l'olive aimantée, introduire une masse de cristaux de permanganate de sodium $m = 24{,}0\,\text{g}$ (quantité pré-pesée) et un volume d'eau voisin de 0,15 L.

3. Dans l'ampoule de coulée, introduire un volume $V_1 = 5{,}0\,\text{mL}$ (mesuré à l'aide d'une dispensette en présence d'un membre du Jury) de 1,2-diméthylbenzène.

4. Placer le tricol dans un bain-marie ***préparé à partir d'eau chaude***, disposé sur la plaque chauffante, réglée à sa puissance maximale. Mettre en place une agitation magnétique vigoureuse.

5. Lorsque le contenu du ballon atteint une température voisine de 50 °C, sous agitation magnétique vigoureuse, ajouter goutte à goutte le 1,2-diméthylbenzène dans la solution de permanganate de sodium. La durée d'addition doit être d'environ **5 minutes**.

- REMARQUE : ne pas s'étonner si la dissolution des cristaux de permanganate de sodium n'est pas complète.

6. Une fois l'addition achevée, laisser la transformation se dérouler pendant **45 minutes** à partir du moment où la température du contenu du tricol atteint 70 °C. Maintenir le bain-marie à ébullition. ***Éventuellement rajouter de l'eau chaude pour maintenir un niveau suffisant***. Noter la température atteinte dans le tricol et la consigner à l'emplacement prévu sur les feuilles-réponses.

7. Observer l'évolution du contenu du tricol et consigner les observations à l'emplacement prévu dans les feuilles-réponses.

Pendant la durée de la transformation, passer à la partie 2 (dosages)

8. Cette durée écoulée, enlever le bain-marie et le remplacer par un bain eau-glace posé sur l'agitateur. Maintenir l'agitation magnétique.

9. Lorsque la température interne est inférieure à 40 °C, estimer le pH de la solution à l'aide d'un papier indicateur de pH (faire contrôler par un membre du Jury) et consigner sa valeur à l'emplacement prévu sur les feuilles-réponses.

10. En présence d'un membre du Jury, prélever une goutte du milieu réactionnel avec une baguette de verre et la déposer sur du papier filtre pour voir si l'auréole est incolore ou violette. Noter la couleur de l'auréole à l'emplacement prévu sur les feuilles-réponses.

11. Si l'auréole est violette, avec précautions, ajouter (entonnoir à solides) au contenu du tricol une spatulée de sulfite de sodium solide. Attendre quelques instants, en maintenant une agitation magnétique vigoureuse et répéter le test précédent. Si l'auréole est encore violette, ajouter du sulfite de sodium jusqu'à disparition complète de la coloration violette de l'auréole réalisée.

12. Introduire dans le ballon une masse d'environ 5 g de celite (quantité prépesée), auxiliaire de filtration. Maintenir une agitation magnétique vigoureuse durant une à deux minutes.

13. Pendant ce temps, préparer le dispositif de filtration sous pression réduite (entonnoir büchner large).

14. Sous pression réduite, collecter le liquide dans la fiole à vide. En « cassant le vide », rincer le solide maintenu dans l'entonnoir büchner par un volume $V \approx 30\,\text{mL}$ d'eau et collecter les eaux de rinçage dans la fiole à vide.

15. Estimer la valeur du pH du filtrat à l'aide d'un papier pH et indiquer la valeur à l'emplacement prévu sur les feuilles-réponses.

16. ***En mettant des gants***, collecter le solide dans le récipient adéquat de récupération. Transvaser le filtrat dans un becher d'au moins 400 mL.

17. Refroidir le becher et son contenu dans un bain d'eau glacée.

18. En maintenant le becher dans le bain d'eau glacée et en agitant vigoureusement à l'aide d'une tige d'agitation, ajouter avec précautions une quantité suffisante d'acide chlorhydrique[(4)] de concentration molaire voisine de $6\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour atteindre un pH inférieur ou égal à 1.

19. Sous pression réduite, collecter dans l'entonnoir büchner (de petit diamètre) le solide **S** obtenu. En cassant le vide, laver le solide avec environ 20 mL d'eau ***glacée***.

20. Essorer le solide **S** brut à l'aide d'un tapon. Laisser sous pression réduite pendant environ 3 minutes.

21. Tarer une demi-boîte de Pétri préalablement étiquetée par le numéro du poste de travail. Faire vérifier par un membre du Jury et noter la masse m_0 correspondante sur la feuille de résultats.

22. Transférer le solide **S** dans cette demi-boîte et mesurer la masse m_1 de l'ensemble {demi-boîte de Pétri et solide **S**}. Faire vérifier la valeur par un membre du Jury et noter sa valeur sur la feuille de résultats.

23. Placer la demi-boîte de Pétri à l'étuve (dont la température a été réglée à 85 °C) pendant **15 minutes**.

---

(4) Solution aqueuse de chlorure d'hydrogène

24. Cette durée écoulée, sortir la demi-boîte de l'étuve, la recouvrir de son couvercle et laisser refroidir pendant 5 minutes environ. Enlever le couvercle, mesurer la masse m_2 de l'ensemble {demi-boîte de Pétri et solide **S**}. Faire vérifier par un membre du Jury et reporter la valeur sur la feuille de résultats. Replacer le couvercle sur la demi-boîte.

Caractérisation

La température de fusion de l'acide benzène-1,2-dicarboxylique n'étant pas facile à mesurer, le produit est caractérisé par formation et sublimation de l'anhydride correspondant (anhydride *ortho*-phtalique).

25. Sur une plaque chauffante, placer un petit becher contenant une masse $m_4 \approx 0{,}5\,\text{g}$, ***exactement connue***, du produit obtenu (consigner la valeur de m_4 à l'emplacement prévu sur la feuille de résultats). Recouvrir d'un verre de montre sur lequel est posé un petit morceau de glace. Chauffer fortement et observer. Consigner les observations sur les feuilles-réponses.

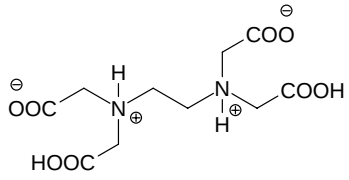
PARTIE 2 – Dosage complexométrique des ions aluminium(III) dans le ciment au laitier

On dispose d'une solution, notée S_A, préparée par *lixiviation acide* (dissolution par attaque acide) d'un « ciment au laitier ». Elle contient, entre autres, des ions aluminium(III) notés Al^{3+} et des ions fer(III) notés Fe^{3+}.

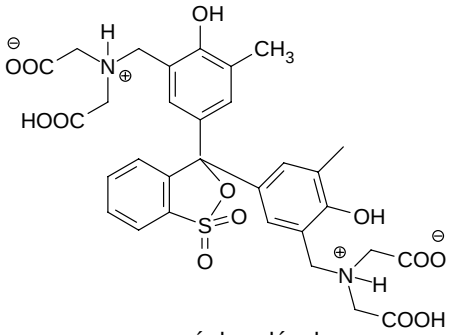
Les ions aluminium(III) sont dosés par complexométrie en présence d'un indicateur coloré – l'orangé de xylénol – par une solution d'EDTA, agent de complexation. L'équivalence est détectée par le changement de coloration de la solution, qui passe du jaune au violet.

Dans un premier temps, la solution d'EDTA est étalonnée[5] par une solution d'ions zinc(II) notés Zn^{2+}. Ensuite, un dosage par différence est réalisé sur la solution S_A : un excès connu de solution d'EDTA est ajouté à un échantillon de cette solution et l'EDTA résiduel est dosé par les ions zinc(II).

Compte tenu du protocole retenu pour ce dosage, seuls les ions aluminium(III) sont dosés, les ions fer(III) sont dits « masqués ».



acide éthylènediaminetétracétique (EDTA)



orangé de xylénol

(5) *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 1463

Étalonnage de la solution d'EDTA

26. Dans un erlenmeyer de 250 mL à col large (de préférence), introduire successivement :

- le petit barreau aimanté ;
- un volume $V_0 = 20{,}0\,\text{mL}$ de solution d'EDTA ;
- un volume d'eau distillée d'environ **110 mL** ;
- trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (notée HMTA).

27. Estimer le pH de la solution à l'aide d'un papier pH. Éventuellement, ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique de concentration molaire voisine de $2\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ou de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de même concentration) prélevé avec une pipette jetable.

28. Ajouter 5 gouttes de solution d'*orangé de xylénol* (indicateur de fin de titrage).

29. Remplir la burette avec la solution étalonnée d'ions zinc(II) de concentration molaire $c_{Zn} = 0{,}0100\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

30. Dans le but d'estimer l'ordre de grandeur du volume de fin de titrage et de disposer d'un témoin de couleur, effectuer un premier titrage ***rapide*** en versant la solution titrante, 3 mL par 3 mL, dans l'erlenmeyer jusqu'au virage du jaune orangé au violet franc. Conserver le contenu de l'erlenmeyer comme témoin de couleur. Indiquer (à l'emplacement prévu sur les feuilles-réponses) un encadrement de la valeur du volume de solution titrante correspondant au changement de coloration de la solution.

31. Reproduire le protocole précédent (points **26** à **29**), en réalisant ***deux*** dosages précis.

32. Noter les valeurs V_{e1} et V_{e2} des volumes versés correspondant au virage au violet franc. Faire vérifier par un membre du Jury et noter les valeurs à l'emplacement prévu sur la feuille de résultats.

Dosage des ions aluminium(III) dans le ciment au laitier

Effectuer le titrage de la solution S_A en réalisant ***au moins*** un essai dans les conditions des points **33** à **36**.

33. Dans un erlenmeyer de 250 mL à col large (de préférence), introduire successivement :

- le petit barreau aimanté ;
- une prise d'essai de volume $V_A = 10{,}0\,\text{mL}$ de la solution S_A ;
- un volume $V_0 = 20{,}0\,\text{mL}$ de solution d'EDTA ;
- un volume d'eau distillée d'environ **100 mL** ;
- trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.

34. Estimer le pH de la solution à l'aide d'un papier pH. Éventuellement, ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique de concentration molaire voisine de $2\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ou de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) prélevé avec une pipette jetable.

35. Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.

36. Noter la (les) valeur(s) V_{e3} (et, éventuellement, V_{e4}) du volume versé de solution titrante, correspondant au virage du jaune-orangé au violet franc. Faire vérifier par un membre du Jury et noter la (les) valeur(s) à l'emplacement prévu sur la feuille de résultats.

37. Ne pas oublier de revenir au point **8** du protocole (partie I).

****