

XXXIVes Olympiades Nationales de la Chimie 2008

Thème : "chimie, transport et développement durable"

ÉPREUVE PRATIQUE PROTOCOLE ET ANNEXES

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 9 feuilles

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 en annexe, en fin de document.*
- *Une « feuille de marche » est fournie. Elle sera remplie au fur et à mesure de l'avancée du travail et comportera toutes les réponses relatives à la partie expérimentale.*
- *L'évaluation portera sur la qualité des gestes expérimentaux, la compréhension des principes et phénomènes, le rendement de la synthèse et de la purification, la qualité du produit obtenu (température de fusion et aspect du solide, résultats analytiques) et la précision du travail.*

TOUT MANQUEMENT AUX RÈGLES DE SÉCURITÉ SERA SÉVÈREMENT SANCTIONNÉ

Introduction

NOTE : La lecture de cette partie n'est pas indispensable à la réalisation de l'épreuve. Elle en constitue cependant une introduction culturelle.

Al'aube du XXI^e siècle, les aspects environnementaux sont devenus des enjeux incontournables dans toute politique économique. L'industrie chimique, dont l'image est malheureusement souvent associée aux catastrophes écologiques, s'implique fortement dans la recherche de nouveaux procédés permettant d'économiser les ressources naturelles et, notamment, dans l'industrie du recyclage.

L'aluminium est ainsi devenu un métal incontournable dans l'industrie des transports. Sa faible densité (environ le tiers de celle de l'acier ou du cuivre), alliée à une forte résistance à la corrosion, une très grande malléabilité et une grande ductilité, l'a fait devenir un matériau de premier ordre : le remplacement progressif de l'acier par l'aluminium permet la diminution de la masse inerte des véhicules et, ainsi, une réduction importante tant de la consommation de carburant que de la production des gaz à effet de serre. En tonnage et en valeur, l'aluminium est ainsi devenu le métal le plus utilisé après le fer. L'aluminium pur est mou et fragile mais, avec des petites quantités de cuivre, de magnésium, de manganèse, de silicium et/ou d'autres éléments, il peut former des alliages aux propriétés aussi variées qu'intéressantes.

Une autre qualité exceptionnelle de l'aluminium est son caractère indéfiniment recyclable, permettant de préserver les réserves minières pour les générations à venir.

Pour recycler l'aluminium, on le fait simplement fondre. En plus des bénéfices environnementaux, le recyclage de l'aluminium est beaucoup moins coûteux que l'extraction à partir du minerai de bauxite. Il nécessite 95% d'énergie en moins et une tonne d'aluminium recyclé permet d'économiser quatre tonnes de bauxite. En outre, on économise

l'étape de l'électrolyse, très coûteuse en énergie et entraînant des rejets polluants qui lui sont associés.

Le recyclage de l'aluminium est pratiqué depuis les années 1900 et ne cesse de progresser : dans la consommation d'aluminium en Europe, la part d'origine recyclage est passée de 50% en 1980 à plus de 70% en 2000. Il existe différentes filières industrielles de récupération de l'aluminium. En France, l'aluminium ménager est récupéré avec les emballages dans le cadre du « tri sélectif ». Dans les centres de tri, l'aluminium est trié manuellement ou, plus couramment, grâce à des machines de tri par courants de FOUCAULT (au contraire du fer, l'aluminium n'est pas magnétique). Il est ensuite broyé avant d'être refondu par des affineurs d'aluminium pour redonner du métal utilisable, appelé aluminium de seconde fusion. L'aluminium de seconde fusion est utilisé essentiellement pour la fabrication de pièces de fonderie pour l'automobile (blocs moteur, culasses, pistons, etc.).

Un autre moyen de diminuer la consommation des moteurs est d'optimiser leur rendement. Pour cela, les chercheurs de l'industrie pétrolière ont mis au point toute une série d'additifs tant pour les carburants que pour les lubrifiants, permettant par exemple de piéger ou de neutraliser les agents de corrosion que sont les acides carboxyliques organiques, issus de l'oxydation des alcanes contenus dans les graisses. Un autre type d'additif permet de piéger les ions métalliques issus de l'oxydation (par ces agents de corrosion) sous forme de complexes neutres, solubles dans le lubrifiant. Ces agents de complexation sont des molécules organiques possédant souvent plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène, dotés de doublets libres. Ils constituent ce que l'on appelle des ligands *polydentés*, formellement analogues à l'EDTA, complexant des cations métalliques utilisé pour réaliser des titrages complexométriques.

Ainsi ont été développées des diamines organiques, de structure analogue à celle présentée sur la figure de la page suivante, qui complexent notamment les ions cuivre(II).

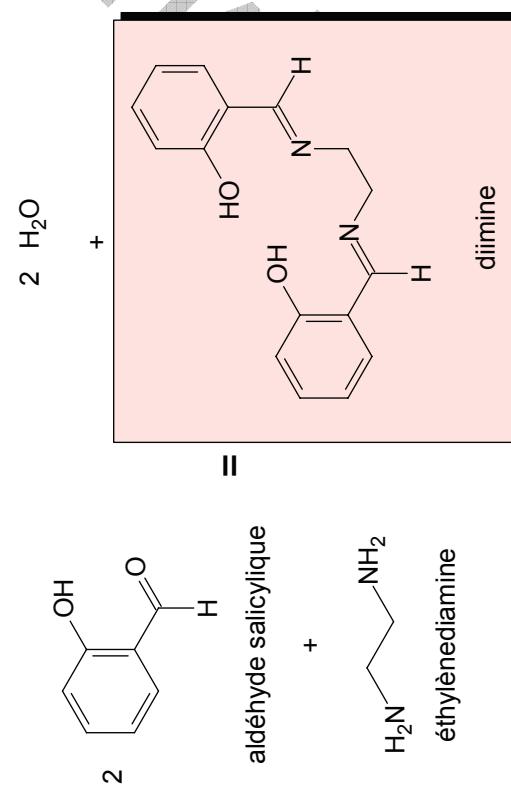
NOTE : les informations précédentes sont issues de l'encyclopédie en ligne wikipedia, entre autres : <http://fr.wikipedia.org>

Principe de la manipulation

L'épreuve consiste en deux grandes parties **totalement indépendantes** :

■ Dans la première partie, une **diimine** est préparée par mise en réaction d'une diamine, l'éthane-1,2-diamine (ou, plus communément, éthylènediamine) et d'un aldéhyde, le 2-hydroxybenzénecarbaldéhyde (ou, plus communément, aldéhyde salicylique). Après isolement, la diimine est purifiée par **recristallisation** dans l'éthanol à 95%. Enfin, un **test de complexation** des ions cuivre(II) est réalisé, pour illustrer le pouvoir complexant de la diimine, structuralement très proche de celle utilisée dans les huiles de moteur.

L'équation de la réaction de synthèse est :



■ Dans la seconde partie, le **dosage d'une solution d'ions aluminium(III)** est réalisé par **spectrophotométrie UV-visible**, à l'aide d'un agent de complexation, l'aluminon. Après tracé d'une courbe d'étalonnage, la mesure de l'absorbance de solutions colorées permet de déterminer la concentration molaire en ions aluminium(III) d'une solution inconnue, pouvant résulter de la mise en solution d'un alliage commercial à base d'aluminium. Nous disposons ainsi d'une méthode quantitative d'analyse de cet élément chimique.

Le groupe Manipulation des Olympiades Nationales de la Chimie tient ici à remercier chaleureusement la société **Sanofi-Aventis** et, plus particulièrement, Monsieur Pascal DESMAZEAU pour la fourniture des produits chimiques utilisés dans la manipulation.

Mode opératoire

PARTIE 1 – Préparation d'une diamine Obtention du produit brut

Préliminaire

Répondre à la question 1.1 du document « questions et feuilles réponses ».

- Équiper un ballon tricol de 100 mL (ou de 250 mL) d'un barreau aimanté forme olive, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée. Disposer sous le ballon un agitateur magnétique chauffant et un support élévateur.
- À l'aide de 30 mL d'« éthanol à 95% », transvaser quantitativement dans le réacteur une masse $m = 5,00$ g de 2-hydroxybenzénecarbaldéhyde (aldéhyde salicylique) – quantité prépesée.
- Dans le pilulier contenant une masse $m' = 1,30$ g d'éthane-1,2-diamine (éthylènediamine) – quantité prépesée, introduire 10 mL d'« éthanol à 95% » et homogénéiser la solution obtenue. À l'aide de 10 mL d'« éthanol à 95% » supplémentaires, transvaser quantitativement celle-ci dans l'ampoule découlée.
- Sous agitation magnétique, porter le contenu du ballon tricol à ébullition douce. Dès que l'ébullition est atteinte, arrêter le chauffage tout en maintenant l'agitation magnétique. Observer l'apparence du contenu du tricol et consigner les observations **sur la feuille de marche**.
- Sous agitation**, ajouter rapidement le contenu de l'ampoule de coulée au milieu réactionnel. Observer l'apparence du contenu du ballon et consigner les observations **sur la feuille de marche**.

- Dès que l'ébullition a cessé, transvaser au mieux le contenu du ballon dans un becher. Le placer dans un bain glace-eau et l'y maintenir pendant **dix minutes** environ, en agitant de temps en temps à l'aide d'une baguette de verre. Observer l'apparence du contenu du becher et consigner les observations **sur la feuille de marche**.
- Sous pression réduite, collecter au mieux le solide dans un entonnoir bûchner. « Casser le vide ». Utiliser le filtrat pour finir de collecter le solide. « Casser le vide » et renouveler éventuellement ces opérations.
- « Casser le vide » puis rincer l'ensemble du solide contenu dans l'entonnoir par environ 10 mL d'« éthanol à 95% » **préalablement refroidi**.
- Laisser essorer sous pression réduite.
- Tarer un récipient de pesée (boîte de PÉTRI) et noter sa masse m_1 à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**. En présence du membre du Jury qui vous évalue, y transférer le solide brut, mesurer la masse totale et noter sa valeur m_2 à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.
- Immédiatement après cette opération**, prélever une masse m_3 de solide brut voisine de 2 g (**au cas où la masse totale de solide serait voisine de 2 g ou inférieure à cette valeur, consulter le membre du Jury qui vous évalue pour, notamment, ajuster les valeurs au point 15**), précisément connue, et la transférer dans un erlenmeyer rodé de 100 mL (ou 50 mL) pour recristallisation. Noter la nouvelle masse m_4 de l'ensemble {boîte de PÉTRI et solide restant} puis placer l'ensemble dans l'étuve portée à une température de 70 °C. **Passer au point 15 du protocole**.

- 12.** Au bout de 10 minutes, mesurer la masse de l'ensemble {boîte de PÉTRI et solide restant} et en noter la valeur m_5 sur la feuille de marche. Replacer la boîte dans l'étuve.
- 13.** Poursuivre le séchage jusqu'à masse constante. Noter les valeurs obtenues sur la feuille de marche et consigner la valeur finale m_∞ à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.
- 14.** Sur un banc de KÖFLER préalablement étalonné, mesurer la température de fusion du produit brut. Pour ce faire, déposer **très peu** de produit sur la droite du banc et le pousser lentement vers la gauche. Consigner la valeur à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.
- 15.** Dans l'rlenmeyer contenant le solide, introduire 15 mL d'« éthanol à 95% ». Adapter un réfrigérant à reflux et porter le contenu de l'rlenmeyer à ébullition. Préparer une éprouvette contenant 20 mL d'« éthanol à 95% ».
- 16.** Le solide ne devrait pas alors être totalement dissous (si tel n'est pas le cas, consulter le membre du Jury qui vous évalue). Par le haut du réfrigérant, à l'aide d'une pipette jetable, ajouter 1 mL d'« éthanol à 95% », attendre le retour de l'ébullition et observer. Si le solide n'est pas totalement dissous, renouveler l'opération jusqu'à dissolution totale du solide. Sur la feuille de marche, noter la valeur du volume **total** d'éthanol mis en œuvre pour réaliser la dissolution du solide.
- 17.** Laisser refroidir jusqu'à température ambiante, en passant à la seconde partie de l'épreuve.

Purification du produit brut par recristallisation

- 18.** Achever la cristallisation en plongeant l'rlenmeyer dans un bain glace-eau.
- 19.** Laver à l'acétone l'entonnoir büchner et la fiole à vide et les sécher sommairement.
- 20.** Sous pression réduite, collecter les cristaux dans l'entonnoir büchner.
- 21.** « Casser le vide ». Utiliser le filtrat pour finir de collecter le solide.
- 22.** « Casser le vide » puis rincer l'ensemble du solide contenu dans l'entonnoir par environ 5 mL d'« éthanol à 95% » **préalablement refroidi**.
- 23.** Laisser essorer sous pression réduite.
- 24.** Tarer un récipient de pesée (boîte de PÉTRI) et noter sa masse m_6 à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**. Y transférer le solide recristallisé, mesurer la masse totale et noter sa valeur m_7 à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**. Placer la boîte à l'étuve pendant **quinze** minutes.
- 25.** Mesurer la masse m_8 de l'ensemble {boîte de PÉTRI + solide recristallisé} et noter sa valeur sur la **feuille de marche**.
- 26.** Mesurer la température de fusion du produit recristallisé et noter sa valeur à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

Test qualitatif de complexation

- On se propose de mettre en évidence le caractère complexant de la diimine préparée vis-à-vis des ions cuivre(II).
- 27.** Dans un petit becher (100 mL), introduire environ 0,2 g de diimine brute. Ajouter environ 20 mL d'« éthanol à 95% » et,

sous agitation magnétique modérée, **tiédir** jusqu'à dissolution du solide.

- 28.** À l'aide d'une pipette jetable, introduire goutte à goutte une solution d'ions cuivre(II) et observer l'évolution du contenu du becher. Consigner les observations à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

Partie 2

Dosage colorimétrique de l'aluminium

Le principe de la manipulation est le suivant : en solution aqueuse, les ions aluminium réagissent de manière totale avec un colorant introduit en très large excès, l'aluminon (sel d'ammonium de l'acide aurintricarboxylique). Il se forme alors un complexe coloré.

Préparation des solutions de mesure

On dispose d'une solution-mère d'ions aluminium, notée S_0 , de concentration connue en ions aluminium. Sa concentration molaire C_0 est de $4,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions aluminium(III).

La solution d'aluminon notée (R) a une fraction massique de 0,100%.

On se propose de préparer une gamme d'étalonnage (à partir de la solution S_0) et une solution d'étude (à partir d'une solution inconnue X) dans **strictement** les mêmes conditions. Pour cela, dans des fioles jaugées de 50,0 mL, en respectant l'ordre indiqué, introduire :

- 29.** la solution d'aluminium(III) selon les consignes suivantes : utiliser la burette **partiellement remplie** pour la solution S_0 puis, pour la solution X, la même burette **convenablement rincée**.

solution	volume de solution S_0 /mL	solution	volume de solution X /mL
B	0	X1	1,0
S1	1,0	X2	2,0
S2	2,0		
S3	3,0		

30. 20 mL de solution tampon ;

31. à l'aide d'une éprouvette, 5 mL de solution d'aluminon (R), homogénéiser.

32. Compléter chaque fiole à 50,0 mL avec de l'eau distillée (ajouter doucement l'eau distillée pour éviter les mousse) et homogénéiser.

33. Laisser la couleur se développer pendant 15 minutes. Noter la couleur de la solution à l'emplacement prévu sur la feuille de marche.

Étude spectrophotométrique

- 34.** Remplir une série de cuves identiques avec les solutions ainsi obtenues. Essuyer soigneusement les parois des cuves. Mesurer leur absorbance au spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde $\lambda = 525 \text{ nm}$. La solution (B) sert de blanc pour le réglage du zéro de mesure. Consigner les valeurs à l'emplacement prévu sur la feuille de marche.

Annexes

Données numériques caractéristiques des réactifs et produits

NOTE : la notation de GUGGENHEIM *grandeur* / unité désigne la valeur numérique de la grandeur dans l'unité correspondante. Ainsi, $M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ désigne la valeur de la masse molaire M exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La température d'ébullition est donnée sous la pression ambiante ($p \approx 1 \text{ bar}$).

	Formule brute	masse volumique $\rho / \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	masse molaire $M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	température d'ébullition $\theta_{\text{eb}} / ^\circ\text{C}$
Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,789	46,1	78
2-hydroxybenzénecarbaldéhyde (aldéhyde salicylique)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	1,14	122	197
Éthane-1,2-diamine (éthylènediamine)	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	0,899	60,1	118
Diimine	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$		268	

Données de solubilité des composés utilisés

Composé	Solubilité		
	Dans l'eau	Dans l'éthanol	Dans l'acétone
Éthanol	Très grande	À froid	À chaud
Aldéhyde salicylique	Faible	Très grande	Très grande
Éthylènediamine	Très grande	Très grande	Très grande
Diimine	Très faible	Très faible	Faible
			Grande

Données relatives aux risques et à la sécurité



Le port de la blouse et des lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute l'épreuve.
Ne jeter aucun produit organique à l'évier. Recueillir les résidus dans les bidons de récupération prévus à cet effet.

Éthanol 	R 11 - Facilement inflammable R 36/37/38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle ; ne pas fumer S 26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste S 36 - Porter un vêtement de protection approprié
Aldéhyde salicylique 	R 20/21/22 - Nocif par inhalation, contact avec la peau et ingestion 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 36/37 - porter un vêtement de protection approprié et des gants
Acétone 	R 11 - Facilement inflammable R 36 - Irritant pour les yeux R 66 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gercures de la peau R 67 - L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges S 9 - Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle ; ne pas fumer S 26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste

	<p>R 10 - Inflammable</p> <p>R 21/22 - Nocif par contact avec la peau et par ingestion</p> <p>R 34 - Provoque des brûlures</p> <p>R 42/43 - Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et contact avec la peau</p> <p>S 23 - Ne pas respirer les gaz, fumées et aérosols</p> <p>S 26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste</p> <p>S 36/37/39 - Porter un vêtement de protection approprié, des mains, des yeux et du visage</p> <p>S 45 - En cas d'accident, consulter un médecin</p>
Diimine	<p>R 36/37/38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau</p> <p>S 26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste</p> <p>S 36 - Porter un vêtement de protection approprié</p>
Aluminon	<p>R 36/37/38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau</p> <p>S 26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste</p> <p>S 36 - Porter un vêtement de protection approprié</p>
Solution tampon	Nocif par ingestion (la solution est suffisamment diluée pour ne présenter aucun risque)
Solution S_0	Nocif par ingestion (la solution est suffisamment diluée pour ne présenter aucun risque)
Sulfate de cuivre	<p>R 22 - Nocif en cas d'ingestion</p> <p>R 36/38 - Irritant pour les yeux et la peau</p> <p>S 22 - Ne pas respirer les poussières</p>