

XXIV^{es} Olympiades Nationales de la Chimie 2008

Thème : "chimie, transport et développement durable"

ÉPREUVE PRATIQUE QUESTIONS ET DOCUMENTS-RÉPONSES DOCUMENT DESTINÉ AU JURY

NOM :

PRÉNOM :

TERMINALE⁽¹⁾ : S

CLPI

CENTRE⁽¹⁾ :

UPMC

ENCPB

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte **9** 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.**

Info Jury : En cas de nombre de chiffres significatifs incohérent, enlever 2 points à la première incartade. Ne pas recommencer si récidive... (case prévue sur la feuille récapitulative de correction).

⁽¹⁾ Entourer la bonne réponse

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE	P	M
1.1 Annoter la photo du montage fournie en annexe sur la feuille de marche.		
tricol, réfrigérant, ampoule de coulée, support élévateur, olive, agitateur 6*0,5		3
1.2 Quel est le rôle du réfrigérant ?		
Condenser les vapeurs de solvant		1
1.3 Pourquoi faut-il utiliser ici un réfrigérant ?		
pour éviter l'émission de vapeurs nocives,		1
pour éviter la perte de solvant,		0,5
pour éviter la concentration en produits		0,5
2 Calculer la valeur de la quantité de matière d'aldéhyde salicylique introduite.		
$n = 0,0410 \text{ mol}$	1	
3.1 Calculer la valeur de la quantité de matière d'éthane-1,2-diamine introduite.		
$n = 0,0216 \text{ mol}$	1	
3.2 Quel est le réactif limitant ? Justifier la réponse.		
Le réactif limitant est l'aldéhyde, compte tenu des nombres stœchiométriques de l'équation (tableau d'avancement accepté)	1	2
	$P1 =$ 5	$M1 =$ 6

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE		P	M
5	Pourquoi le mélange a-t-il été porté à ébullition ?		
	Pour augmenter la cinétique de la transformation à venir.		1
6	Pourquoi convient-il de refroidir le mélange réactionnel ?		
	Pour diminuer la solubilité de la diimine formée.		1
7	Pourquoi convient-il d'utiliser le filtrat pour collecter le solide et non du solvant pur ?		
	Parce que le filtrat, solution saturée en solide, ne dissout plus le solide tandis que du solvant pur le dissoudrait, ce qui entraînerait une perte.		2 1
8.1	Pourquoi convient-il d'utiliser de l'éthanol à 95% pour rincer le solide et non de l'eau ?		
	Parce que l'aldéhyde salicylique qui n'aurait éventuellement pas réagi n'est pas soluble dans l'eau et ne pourrait être éliminé par lavage avec de l'eau.		1 1
8.2	Pourquoi convient-il d'utiliser de l'éthanol refroidi ?		
	Pour limiter au maximum la dissolution de la diimine, légèrement soluble dans l'éthanol non refroidi.		2
8.3	Pourquoi convient-il de « casser le vide » pendant le rinçage ?		
	Pour laisser le temps au liquide de rinçage d'imbiber le solide et de dissoudre les impuretés.		1 1
		$P_2 =$ 0	$M_2 =$ 11

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE	P	M
10.1 Calculer la valeur de la masse de solide brut m'_2 obtenue.		
$m'_2 = m_2 - m_1$	1	
10.2 Calculer la valeur de la masse m_{th} théorique de solide qui devrait être obtenue si la transformation était totale.	2	1
$m_{th} = \frac{n_{\text{ald}}}{2} M_{\text{diimine}}$ $= 5,49 \text{ g}$		
10.3 Comparer les valeurs des masses m'_2 et m_{th} . Faire tout commentaire nécessaire.		
Si $m'_2 > m_{th}$: on attend comme commentaire qu'il reste du solvant dans le solide. Si $m'_2 < m_{th}$: on attend comme commentaire que cela n'a rien d'étonnant...voir aussi l'état de la paillasse si nécessaire !		2
Les points sont attribués si le commentaire est compatible avec le sens de l'inégalité.		
12.1 À quel phénomène est due la perte de masse ?		
À l'évaporation de l'éthanol	1	
12.2 Quelle est la valeur maximale de la température admissible dans l'étuve ?		
La valeur maximale est la température de fusion de la diimine.		1
12.3 Pourquoi est-il suffisant de porter l'étuve à une température de 70 °C		
Parce que l'éthanol s'évapore à une température inférieure à sa température d'ébullition.	1	
	$P3 =$ 4	$M3 =$ 5

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE	P	M
13.1 Calculer la valeur m'_∞ de solide contenu dans la boîte de PÉTRI.		
$m'_\infty = m_\infty - m_1$	1	
13.2 À l'aide de la formule suivante, calculer la valeur ρ_{brut} du rendement de la transformation en produit brut. Reporter la valeur obtenue à l'emplacement prévu sur la feuille de marche.		
RAPPEL : m/g désigne la valeur de la masse m exprimée en grammes.		
$\rho_{\text{brut}} = \frac{(m'_2/\text{g}) \times (m'_\infty/\text{g})}{((m'_2/\text{g}) - (m_3/\text{g})) \times 5,49}$ =	1	
RQ : le point est attribué pour un calcul exact		
13.3 Justifier la formule précédente.		
Définir le rendement par le rapport de la masse totale brute sèche sur la masse théorique puis pondérer par la fraction mise à l'étuve (règle de 3).	4	
	$P4 =$ 6	$M4 =$ 0

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE	P	M
16.1 Justifier le choix de l'« éthanol à 95% » comme solvant de recristallisation.		
L'éthanol dissout le produit à chaud mais pas à froid et solubilise à froid les impuretés (les réactifs n'ayant pas réagi – voir données). L'éthanol ne réagit ni avec les impuretés ni avec le produit à recristalliser.	2 2 1	
16.2 Pourquoi faut-il rajouter l'éthanol par petites fractions ?		
Pour être certain de s'arrêter à la limite de solubilité (solution juste saturée à l'ébullition, à l'équilibre). points en tt ou rien, accepter toute formulation où l'idée est exprimée		3
16.3 Pourquoi faut-il attendre le retour à l'ébullition avant de rajouter la fraction suivante de solvant ?		
La solubilité est plus grande à chaud ce qui permet de diminuer la quantité de solvant (cinétique de dissolution à considérer)		3
19 Pourquoi lave-t-on le matériel avec de l'acétone et non avec de l'eau ou avec de l'éthanol ?		
Parce que tous les produits et réactifs sont solubles dans l'acétone et pas dans l'éthanol ou dans l'eau. De plus l'acétone est un liquide très volatil.	1 1 1	
	<i>P5 = 0</i>	<i>M5 = 14</i>

Partie 1 – PRÉPARATION D'UNE DIIMINE	P	M
25.1 Calculer la valeur de la masse m'_8 de solide recristallisé.		
$m'_8 = m_8 - m_6$	1	
25.2 Calculer la valeur du rendement de la recristallisation, défini comme le rapport de la masse de produit sec obtenu après recristallisation par la masse de produit brut sec mis en œuvre dans la recristallisation. Reporter la valeur obtenue à l'emplacement prévu sur la feuille de marche.		
$\rho_{\text{rec}} = \frac{m'_8}{m_3 \times \frac{m'_\infty}{m'_2 - m_3}}$ points en tt ou rien	4	
Calcul numérique exact	1	
26.1 Comparer les deux valeurs des températures de fusion, entre elles et avec la valeur tabulée. On rappelle que la précision de la mesure de la température avec le banc est de $\pm 1^\circ \text{C}$. Commenter.		
Deux types de situation sont possibles : <ul style="list-style-type: none"> ■ La plus probable est que les deux températures de fusion sont pratiquement identiques, à la précision du banc près. ■ L'autre est que la température de fusion du produit recristallisé soit légèrement différente de celle du produit brut. <p>Elles doivent être toutes les deux très proches de la valeur tabulée.</p>	3	1
26.2 D'après les résultats précédents, qu'est-il possible de conclure sur l'utilité de la recristallisation ?		
Si les températures de fusion sont identiques à la température de fusion tabulée, à la précision du banc près, la recristallisation est inutile du point de vue de la pureté mesurée par la valeur de la température de fusion.		2
26.3 De même, qu'est-il possible de conclure sur la pertinence du calcul du rendement effectué sur le produit brut après passage à l'étuve ?		
Dans un cas (températures de fusion très voisines), le calcul du rendement est pertinent puisque le produit ne contient <i>a priori</i> pas d'impuretés. Dans l'autre cas, le calcul n'est pas pertinent.		2
	$P6 =$ 6	$M6 =$ 8

Partie 2 – DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'ALUMINIUM	P	M
Préparation des solutions de mesure		
32 Calculer la valeur de la concentration molaire c_2 en ions aluminium(III) apportés dans la solution (S_2) et consigner le résultat dans le tableau de la feuille de marche . La valeur de c_2 (comme celles des autres concentrations molaires) sera exprimée en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.		
<i>Solution S_2 : $c_2 =$</i> $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2	
Étude spectrophotométrique		
34.1 À l'aide du cercle chromatique reproduit en annexe, justifier le choix de la longueur d'onde de travail.		
Les solutions contenues dans les fioles sont de couleur rouge-orange, donc absorbent la couleur complémentaire soit le bleu-vert. La longueur d'onde d'absorption maximale est donc bien voisine de 525 nm.	2	
34.2 Sur la feuille de papier millimétré jointe au document réponse, tracer la courbe $A = f(c / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ représentant la variation de l'absorbance A en fonction de la valeur numérique de la concentration molaire apportée en ions aluminium dans les solutions (S_i). On choisira impérativement les échelles suivantes : en abscisse, 1 cm pour $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; en ordonnée, 2 cm pour 0,1 unité d'absorbance.		
1 pt pour le titre 2 pts pour annoter les axes 2 pts pour les 3 pts expérimentaux + l'origine 2 pts pour le tracé de la droite, sauf si elle ne passe pas par l'origine (0 ds ce cas)	7	
34.3 Quelle est la relation mise en évidence par cette courbe ?		
On doit observer la proportionnalité de l'absorbance et de la concentration molaire en ions aluminium ($A = kc$), ce qui traduit la relation de BEER-LAMBERT.	2	
Le nom n'est pas exigé		
	$P7 =$ 13	$M7 =$ 0

Partie 2 – DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'ALUMINIUM	P	M
34.4 À partir du graphe précédent, déterminer les valeurs des concentrations molaires apportées en ions aluminium dans les solutions (X_1) et (X_2). Reporter les valeurs correspondantes dans le tableau de la feuille de marche.		
Voir courbe 1 pt par valeur de concentration trouvée. La détermination sur la solution (X_2) doit donner le double de la détermination sur la solution (X_1). Il y a aussi des points de résultats...	1+1	
34.5 À partir de chacun des résultats précédents, déterminer la valeur de la concentration molaire en ions aluminium(III) dans la solution (X). Comparer les deux déterminations et commenter.		
$c(X) = 50 \times c(X_1)$ $c(X) = 25 \times c(X_2)$ 1 pt pour la comparaison (la concordance doit être excellente...)	2 2	1
	$P8 = 6$	$M8 = 1$

FIN DU DOCUMENT
