

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2000

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales STL)

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6heures

Partie A

Chimie organique

Préparation de l'acide benzylique

Partie B

Chimie inorganique

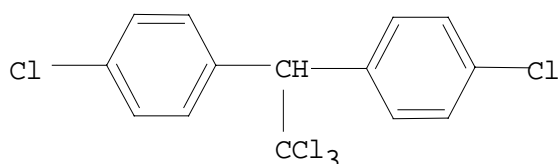
Dosage d'un laiton

PARTIE A

CHIMIE ORGANIQUE

Préparation de l'acide benzylique

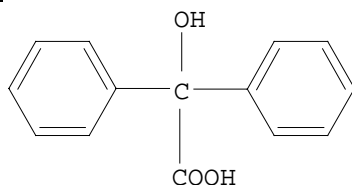
Le D.D.T. de formule



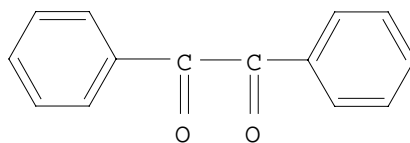
est un insecticide très connu et qui a été très utilisé depuis la seconde guerre mondiale . Malheureusement, il n'est pas biodégradable et son utilisation excessive a conduit à son accumulation dans l'environnement .

Vous allez synthétiser une molécule proche de celle du D.D.T. avec un groupe -COOH à la place du groupe -CCl_3 . Cette molécule est celle d'acide benzylique . La réaction utilisée est la réaction dite de "transposition benzylique" réalisée sur du benzile .

Formule de l'acide benzylique :



Formule du benzile :



1. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 cm^3 , préparer une solution d'hydroxyde de potassium en introduisant 5 g d'hydroxyde de potassium en pastilles et en les dissolvant dans 10 cm^3 d'eau puis $12,7 \text{ cm}^3$ d'éthanol à 95% en volume.

Introduire ensuite dans le ballon 2,81 g de benzile puis un barreau aimanté ovale et 2 grains de pierre ponce . Adapter sur le ballon un réfrigérant à boules puis porter à reflux à l'aide d'un bain d'huile. Maintenir le reflux pendant dix minutes.

Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. Modifier le montage pour évaporer à sec le contenu du ballon par distillation simple.

Dissoudre le résidu avec 100 cm³ d'eau distillée. La solution obtenue est alors jaune orangée.

Transvaser le contenu du ballon dans un bécher froid et ajouter avec précaution une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹ jusqu'à l'obtention d'une solution de pH très acide. Vérifier le pH à l'aide d'un papier pH.

Filter sur büchner. Laver avec de l'eau froide. **Prélever une petite quantité de produit brut pour réaliser une CCM.**

Recristalliser l'acide benzylique dans le toluène en prenant toutes les précautions nécessaires. Noter le volume de toluène utilisé.

Sécher à l'étuve l'acide benzylique recristallisé jusqu'à masse constante.

Prendre le point de fusion.

Analyse par CCM

Contrôler l'efficacité de la purification en réalisant une CCM sur plaque de gel de silice avec indicateur UV . On chromatographiera le benzile de départ, l'acide benzylique brut et l'acide benzylique recristallisé.

Le solvant utilisé pour réaliser les échantillons est la propanone.

L'éluant utilisé sera un mélange hexane/éthoxyéthane dans les proportions volumiques V/3, 2V/3 .

2. Questions

Question 1 : Ecrire l'équation de la réaction entre le benzile et la solution de d'hydroxyde de potassium.

Question 2 : Calculer, en moles, la quantité de matière de réactifs engagés dans cette réaction. Quel est le réactif limitant ?

Question 3 : Quel est le but de la distillation simple ?

Question 4 : Quelle est la composition du résidu après l'évaporation à sec du contenu du ballon ?

Question 5 : Quel est le rôle de l'ajout d'acide chlorhydrique ? Ecrire les équations des réactions mises en jeu.

Question 6 : Rappeler quels sont les critères de choix d'un bon solvant de recristallisation.

Question 7 : Calculer le rendement de la synthèse.

Question 8 : Analyser le produit obtenu à partir du chromatogramme de la CCM.

Question 9 : Des deux spectres I.R. donnés ci-joint et désignés par A et B , quel est celui qui correspond au benzyle et celui qui correspond à l'acide benzylique ? Justifier la réponse. L'étude exhaustive des spectres n'est pas demandée.

Données

Masses molaires atomiques:

H : 1 g.mol⁻¹ C : 12 g.mol⁻¹ O : 16 g.mol⁻¹ K : 39 g.mol⁻¹

Benzile :

$t_f = 94^\circ\text{C}$

très peu soluble dans l'eau

soluble dans l'éthanol, l'éthoxyéthane

Acide benzylique :

très peu soluble dans l'eau

soluble dans l'éthanol, l'éthoxyéthane

soluble à chaud dans le toluène

Toluène :

inflammable

toxique par ingestion ou par inhalation des vapeurs.

Ethanol :

inflammable.

Hydroxyde de potassium :

corrosif pour les yeux et la peau.

PARTIE B

CHIMIE INORGANIQUE

Dosage d'un laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. Le laiton que l'on se propose d'étudier est un laiton 70/30, 70% en masse de cuivre et 30% de zinc. Un fil de 1g d'alliage a été au préalable dissous par de l'acide nitrique au demi. La solution ainsi obtenue est introduite dans une fiole jaugée de 100 cm³ que l'on complète au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. Soit S la solution ainsi réalisée que l'on se propose de doser ci- après.

1. Etalonnage de la solution d'E.D.T.A. disodique à environ 0.1 mol/L par pesée de sulfate de magnésium hydraté, en milieu tampon ammoniacal (pH=10) en présence de N.E.T.

1.1. Mode opératoire

Dans un bécher, introduire :

- Une masse m_1 de sulfate de magnésium hydraté voisine de la masse m calculée (question 2) ; la dissoudre dans de l'eau déminéralisée.
- 10 cm³ de tampon ammoniacal à pH=10 et une pointe de spatule de N.E.T.

Verser à la burette la solution d'E.D.T.A. disodique jusqu'au virage de l'indicateur ; soit V_1 le volume versé.

Effectuer au moins deux essais concordants

1.2. Questions

Question 1 : Donner l'équation bilan associée à la réaction de dosage. Expliquer le rôle de l'indicateur en écrivant les équations bilan qui illustrent son comportement au cours du dosage.

Question 2 : Calculer la masse m de sulfate de magnésium hydraté ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) à utiliser pour obtenir une coulée de burette de 15 cm³.

Question 3 : Pourquoi le pH ne doit-il pas être trop élevé (<11) au cours du dosage ?

Question 4 : Donner la relation littérale qui exprime la concentration molaire de la solution d'E.D.T.A. disodique en fonction notamment de m et V_1 .

1.3. Résultats

Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration molaire de la solution d'E.D.T.A. disodique C_{EDTA} .

2. Dosage potentiométrique des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par l'E.D.T.A. disodique, en milieu tampon ammoniacal (pH=10)

Le dosage est suivi par potentiométrie avec, pour électrode de mesure, une électrode d'argent amalgamé (qui joue le même rôle qu'une électrode de mercure) en présence du complexe HgY^{2-} et pour électrode de référence un électrode au calomel saturé. L'électrode d'argent amalgamé est indicatrice de la concentration en Y^{4-} .

2.1. Mode opératoire

Dans un bécher, introduire :

- $E_2 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S
- 50 cm^3 de tampon ammoniacal (pH=10)
- trois gouttes de complexe HgY^{2-}

Introduire les deux électrodes.

Tracer la courbe $\Delta E = f(V_{\text{EDTA}})$

Déterminer le volume équivalent V_2 .

2.2. Questions

Question 5 : Ecrire les équations bilan du dosage des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par la solution d'E.D.T.A. disodique. En déduire la relation entre la concentration totale en ions métalliques en fonction de C_{EDTA} , V_2 (volume équivalent), E_2 (prise d'essai)

Question 6 : Après avoir écrit la demi-équation électronique relative au couple $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$, montrer à l'aide de l'expression du potentiel de Nernst que le potentiel de l'électrode de mesure, lorsque la concentration en ion HgY^{2-} est constante, est fonction de la concentration en ion Y^{4-} . Pourquoi le complexe HgY^{2-} doit-il être plus stable que les complexes ZnY^{2-} et CuY^{2-} ?

Question 7 : Justifier l'allure de la courbe de dosage potentiométrique.

2.3. Résultats

Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration totale molaire en ions métalliques M^{2+} (M symbolisant Cu et Zn) dans S : $C_{\text{M}^{2+}}$.

3. Dosage potentiométrique des ions Cu^{2+} en présence d'ions iodure en excès, par le thiosulfate de sodium.

Le titre exact de la solution de thiosulfate de sodium sera précisé par les examinateurs.

Le dosage est suivi par potentiométrie avec une électrode de Pt comme électrode de mesure et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence.

3.1. Mode opératoire

Dans un bécher, introduire :

- $E_3 = 10 \text{ cm}^3$ de solution S
- 25 cm^3 d'iodure de potassium à 10% en masse
- de l'eau déminéralisée

Introduire une électrode de Pt et une électrode au calomel saturée

Tracer la courbe $\Delta E = f(V_{\text{thiosulfate}})$

Déterminer le volume équivalent V_3

3.2. Questions

Question 8 : Expliciter le principe du dosage, ainsi que l'équation bilan de la réaction de dosage.

Question 9 : Exprimer la concentration molaire de la solution S en ion Cu^{2+} , $C_{\text{Cu}^{2+}}$, en fonction de V_3 (volume équivalent), E_3 (prise d'essai) et $C_{\text{thiosulfate}}$.

Question 10 : Justifier le choix d'une électrode de Pt pour électrode de mesure. Qu'est-ce qu'une électrode de référence ?

3.3. Résultats

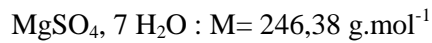
Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration molaire en ion Cu^{2+} dans S, en déduire la concentration molaire en ions Zn^{2+} , $C_{\text{Zn}^{2+}}$ dans S.

4. Conclusion

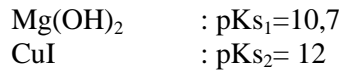
Question 11 : Montrer que l'échantillon de laiton correspond bien à un laiton 70/30.

Données à 25 °C

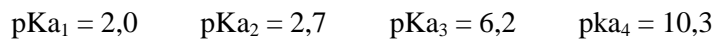
Masse molaire



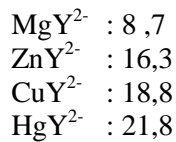
Produits de solubilité :



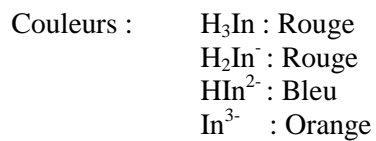
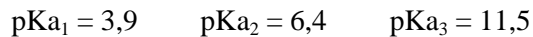
pKa de l'acide éthylène diamine tétraacétique H₄Y :



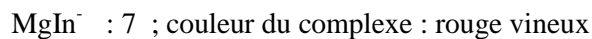
pKd de quelques complexes avec Y⁴⁻ :



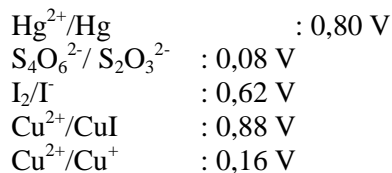
pKa du noir d'Eriochrome T (NET) triacide noté H₃In:



pKd du complexe de Mg²⁺ avec le NET :



Potentiel standard d'oxydoréduction :



Pour simplifier, on a écrit I₂ et non pas I₃⁻ pour la formule du diode en présence d'ions iodure.

Relation mathématique :

$$\frac{RT}{nF} \cdot \ln X = \frac{0,06}{n} \lg X$$

Nom :
Prénom :

Feuille de résultats

1. Etalonnage de la solution d'E.D.T.A disodique

Essai	m	V ₁	C _{EDTA}
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3 éventuel			

Ecart relatif entre les concentrations :

$$E_R =$$

Valeur retenue pour C_{EDTA} (précision 0,5 %) :

$$C_{EDTA} = \mu$$

2. Dosage potentiométrique des ions Cu²⁺ et Zn²⁺ par la solution d'E.D.T.A. disodique, en milieu tampon ammoniacal (pH=10)

Volume équivalent V₂ =

Concentration en ions métalliques (précision 1%) :

$$C_{M^{2+}} = \mu$$

3. Dosage colorimétrique des ions Cu²⁺ en présence d'ions iodure en excès, par le thiosulfate de sodium.

Essai	1	2	3 (éventuel)
Volume V ₃			

Ecart relatif entre les volumes :

$$E_R =$$

Concentration en ions Cu²⁺ (précision 1%) :

$$C_{Cu^{2+}} = \mu$$

Concentration en ions Zn²⁺ (précision 1%) :

$$C_{Zn^{2+}} = \mu$$