

# CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2008

## CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales STL - CLPI)

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

Voyage dans un pot de peinture ...



Les empreintes laissées par l'homme sur les parois des grottes, sont les plus anciens témoignages de l'utilisation des peintures par les civilisations préhistoriques. Ainsi, les analyses physico-chimiques réalisées sur les peintures rupestres de la grotte de Chauvet dans le sud de la France ont permis de révéler leur âge : 35 000 ans !

Mais qu'est-ce qu'une peinture ? On sait que les hommes du paléolithique se servaient de mélanges d'argiles colorées, de suie (les **pigments**) et de graisses (les **liants**) pour orner leur corps et décorer leurs grottes : ils ne connaissaient alors que deux couleurs, le rouge et le noir. L'art pharaonique, puis l'antiquité grecque et romaine, ont permis de diversifier les constituants des peintures, et de multiplier les couleurs : le bleu « divin » de la poudre de lapis-lazuli (les premières couleurs bleues ornaient les sarcophages égyptiens), la pourpre de Tyr (extraite d'un mollusque, le murex), symbole du pouvoir à Rome, et la garance, cultivée par les grecs et les romains pour extraire de ses racines un colorant rouge très vif, l'alizarine. L'armée française employait encore abondamment l'alizarine pour la teinture des uniformes avant la seconde guerre mondiale ...

Les pigments et le liant sont donc des constituants importants des peintures : les pigments apportent la couleur, le liant (en général une résine) joue le rôle de « ciment » de la peinture, il permet la cohésion des pigments et l'adhérence de la peinture sur le support. Mais bien d'autres matières premières entrent dans la composition d'une peinture : le solvant, les charges (poudres transparentes permettant d'apporter de la consistance au mélange), et divers additifs (épaississants, dispersants, antimousses, biocides ...).

Le rôle des peintures est de protéger et de décorer un support, mais les progrès réalisés dans le domaine de la formulation permettent de leur demander toujours plus : peintures anti-odeurs qui purifient l'air dans le métro, peintures anti-acariens ou peintures thermorégulatrices dans les maisons, peintures de façades autonettoyantes, peintures auto-cicatrisantes sur les carrosseries de voitures, peintures poudres et peintures électrostatiques dans l'industrie ...

## **PARTIE A : CHIMIE ORGANIQUE**

Synthèse d'un pigment, l'auréoline, et recristallisation d'un colorant.

## **PARTIE B : CHIMIE INORGANIQUE**

Détermination, par deux techniques différentes, de la concentration en cobalt d'une solution S obtenue par dissolution et réaction d'auréoline dans l'acide nitrique

*Pour une meilleure gestion du temps, il est conseillé de débiter la synthèse organique dès le début de l'épreuve.*

*Si au cours de l'épreuve un candidat relève ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit en explicitant les initiatives qu'il est amené à prendre.*

## PARTIE A : CHIMIE ORGANIQUE

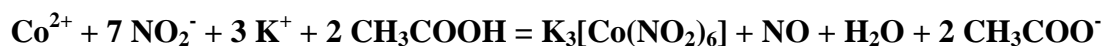
### 1 Synthèse d'un pigment jaune : l'auréoline



L'auréoline est un pigment jaune transparent, plutôt clair et assez subtil, utilisé notamment dans les aquarelles. Encore appelé jaune de cobalt, ce pigment fut découvert par Fischer en 1848, et commercialisé au XIX<sup>ème</sup> siècle par la firme Winsor & Newton sous le nom d'"Aureolin". Il est d'une assez bonne tenue mais relativement coûteux.

L'auréoline est l'hexanitrocobaltate (III) de potassium :  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$







On le prépare par addition d'une solution de chlorure de cobalt (II) acidifiée par de l'acide éthanoïque, à une solution de nitrite de potassium. L'équation de la synthèse s'écrit :



#### Données physico-chimiques et toxicologiques :

Les phrases de risque et de sécurité sont à la disposition des candidats dans la salle.

Réactifs de la synthèse	
<b>Chlorure de cobalt (II) hexahydraté</b> M = 237,93 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>F</sub> = 86 °C Très soluble dans l'eau (76,7 g pour 100 mL à 0 °C), l'éthanol, le méthanol et l'acétone	 Xn R : 22-40-43 S : 36-37
<b>Acide éthanoïque</b> M = 60,05 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 118 °C T <sub>F</sub> = 17 °C d = 1,048 Très soluble dans l'eau	 C R : 10-35 S : 1/2-23-26-45
<b>Nitrite de potassium</b> M = 85,11 g.mol <sup>-1</sup>	 T O N R : 8-25-50 S : 1/2-45-61

Produits de la synthèse	
<b>Monoxyde d'azote</b> Composé gazeux instable qui, à température ordinaire, se combine avec le dioxygène en formant du dioxyde d'azote	
<b>Auréoline</b> $M = 452,27 \text{ g.mol}^{-1}$ Pigment jaune	 Xn <b>R : 20/22-33</b> <b>S : 7-13-20/21-23-25</b>
Purification, CCM	
<b>Ether de pétrole (mélange d'hydrocarbures)</b> $M = 159,82 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,65$ (à 20 °C) $T_{eb} = 40-65 \text{ °C}$	 Xn  F <b>R : 11-52/53-65</b> <b>S : 9-16-23-24-33-62</b>
<b>Ether diéthylique</b> $M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{eb} = 34,6 \text{ °C}$ $T_F = -116,3 \text{ °C}$ $d = 0,713$	 Xn  F+ <b>R : 12-19-22-66-67</b> <b>S : 2-9-16-29-33</b>
<b>Dichlorométhane</b> $M = 84,9 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{eb} = 40 \text{ °C}$ $T_F = -95,1 \text{ °C}$ $d = 1,325$	 Xn <b>R: 40</b> <b>S: 2-23-24/25-36/37</b>

## 1.1 Mode opératoire

- Dans un erlenmeyer de 100 mL contenant 26 mL d'eau déminéralisée, dissoudre 4,1 g de nitrite de potassium solide  $\text{KNO}_2$ . La solution ainsi préparée sera appelée S.
- Dans un ballon bicol contenant 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ , dissoudre 2,6 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . La solution ainsi préparée sera appelée S'.

- Verser alors la solution S dans le ballon contenant la solution S'. Adapter un réfrigérant à eau et placer le ballon dans un bain-marie d'eau chaude (60-70 °C), sous hotte pendant trente minutes.
- Refroidir le milieu réactionnel dans un bain d'eau et de glace.
- Le filtrer sous vide à l'aide d'un filtre Büchner, rincer le solide avec de l'eau déminéralisée froide.

Peser le solide (humide) obtenu et noter sa masse **m**.

- Faire sécher le solide à l'étuve. Peser le produit sec et noter sa masse **m'**.

## 1.2 Caractérisation

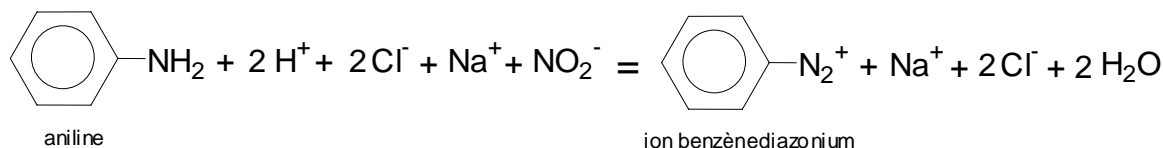
Donner le produit obtenu à un membre du jury pour caractérisation par spectroscopie infrarouge.

*Il n'est pas possible de recristalliser l'auréoline avec des solvants classiques. On procède donc à la recristallisation d'un colorant de synthèse, le 1,3-diphényltriazène.*

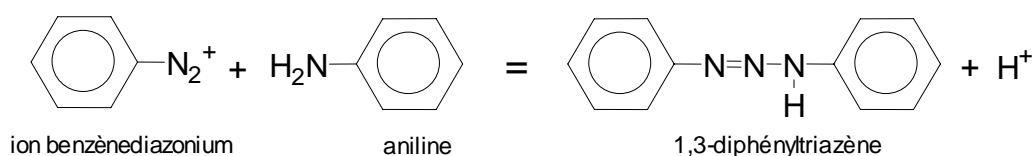
## 2 Recristallisation du 1,3-diphényltriazène

Le 1,3-diphényltriazène (ou diazoaminobenzène) a été préparé en deux étapes à partir de l'aniline :

- Première étape : diazotation de l'aniline



- Deuxième étape : réaction de l'aniline avec l'ion benzènediazonium en présence d'éthanoate de sodium.



Le 1,3-diphényltriazène est un solide irritant pour la peau qui se présente sous forme de cristaux jaunes d'or.

### 2.1 Recristallisation

Faire un prélèvement de masse **m<sub>1</sub>** (de l'ordre de 2 g) de l'échantillon solide de 1,3-diphényltriazène à votre disposition et le recristalliser dans l'éther de pétrole.

Soit **m'<sub>1</sub>** la masse de l'échantillon recristallisé sec.

## 2.2 Chromatographie sur couche mince

Sur la plaque (gel de silice) qui vous sera fournie, faire les dépôts suivants :

- Le phénol de référence en solution à 1 % dans l'éther diéthylique (fourni)
- L'aniline de référence en solution à 1 % dans l'éther diéthylique (fourni)
- Le 1,3-diphényltriazène de référence en solution à 1 % dans l'éther diéthylique (fourni)
- Le produit brut en solution à 1 % dans l'éther diéthylique (à préparer)
- Le produit recristallisé en solution à 1 % dans l'éther diéthylique (à préparer)

Éluer avec du dichlorométhane et révéler sous lampe U.V. (254 nm)

## 2.3 Questions

### 1) Equation de la réaction associée à la synthèse de l'auréoline

1. Quel est le nombre d'oxydation de l'élément cobalt dans l'auréoline ?
2. En déduire le rôle du nitrite de potassium dans la synthèse.
3. Expliquer le rôle de l'acide éthanoïque.

### 2) Mode opératoire et observations

4. Quelles précautions faut-il prendre avec le nitrite de potassium ?
5. Quel est le rôle du chauffage dans cette synthèse ?
6. Nommer le gaz roux qui se dégage.

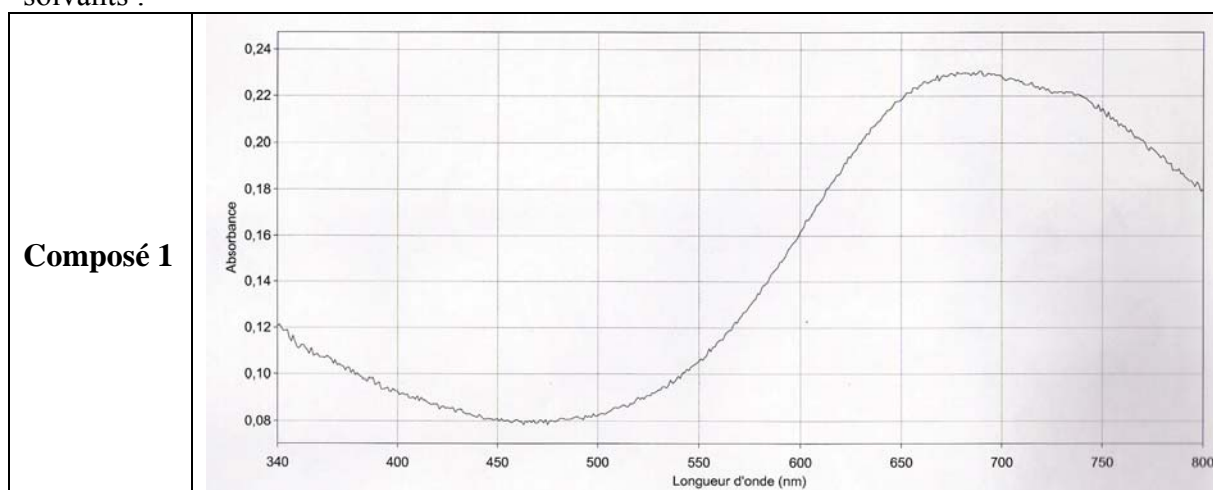
### 3) Rendement de la synthèse

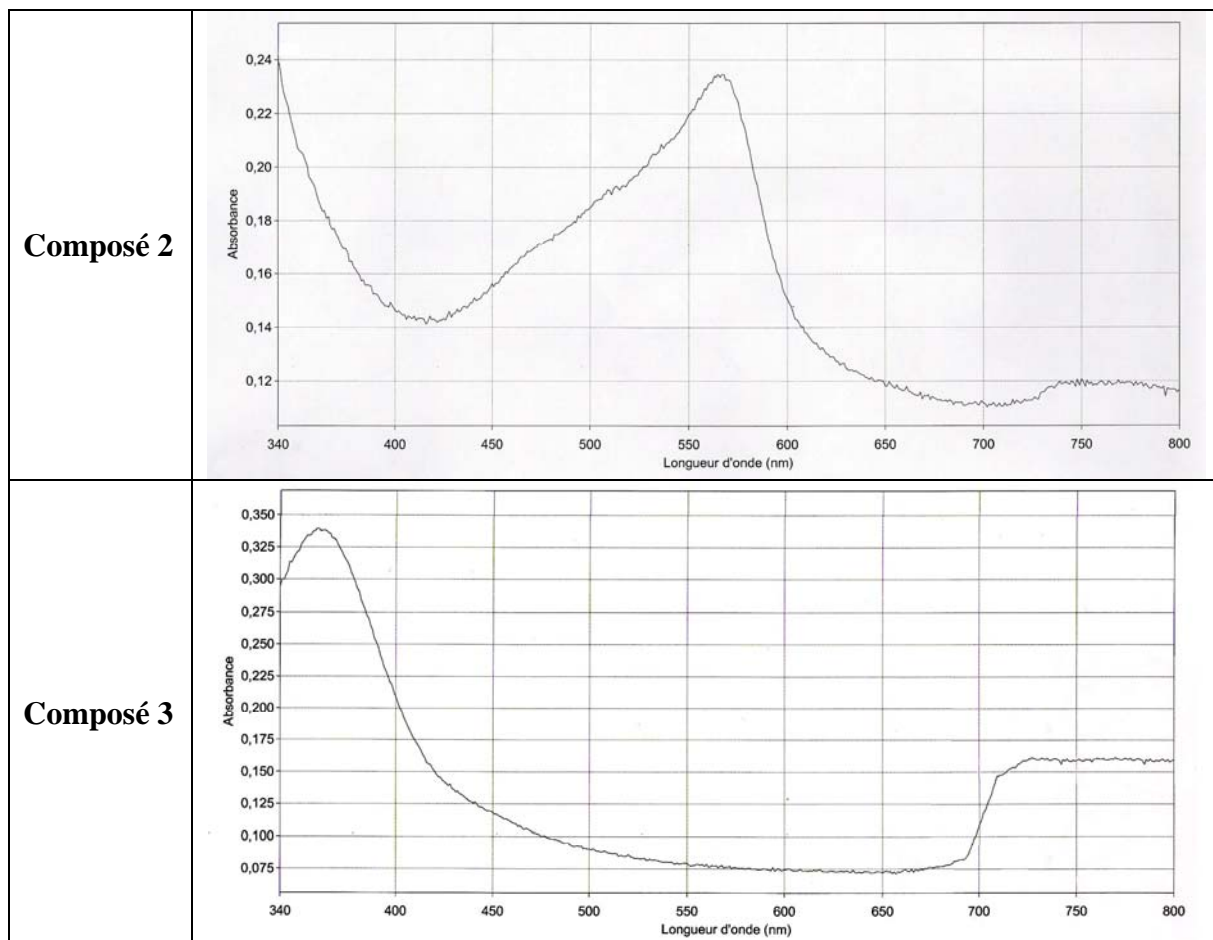
7. Quel est ici le réactif limitant ?
8. Quelle est la masse maximale d'auréoline que l'on peut obtenir ?
9. A partir de la masse effectivement obtenue après séchage, en déduire le rendement de la synthèse.

*Remplir la feuille de résultats en annexe 1*

### 4) Caractérisation du produit

10. Comparer le spectre IR obtenu à celui de l'auréoline commerciale. Conclusion ?
11. Quelle autre méthode pourrait-on suggérer pour caractériser l'auréoline ?
12. Trois spectres sont proposés ci-dessous. Ils ont été obtenus par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à partir de différents composés dissous dans différents solvants :





Quel est selon vous le spectre correspondant à l'auréoline ?

*On donne les domaines spectraux des principales couleurs :*

***Violet : 400 - 475 nm ; bleu : 475 - 515 nm ; vert : 515- 600 nm ; jaune : 600 – 620 nm ; orange : 620 – 640 nm ; rouge : 640 – 790 nm.***

### 5) Recristallisation

13. Expliquer le principe de la recristallisation.
14. Justifier le choix du solvant de recristallisation.

### 6) Chromatographie sur couche mince

15. Calculer les rapports frontaux pour chaque composé.
16. Interpréter la CCM.

***Remplir la feuille de résultats en annexe 1***

# Annexe 1 : Feuille de résultats à rendre avec la copie

Nom : ..... Prénom : ..... Numéro : .....

Quantités de matière	
<i>Chlorure de cobalt (II) hexahydraté</i>	<i>Nitrite de potassium</i>
<i>Réactif limitant</i>	<i>Masse maximale théorique d'auréoline</i>
Rendement de la synthèse	
<i>Masse de produit humide</i> <b>m =</b>	<i>Masse de produit sec</i> <b>m' =</b>
<i>Taux d'humidité</i> $T_H = \frac{m - m'}{m'} =$	<i>Rendement de la synthèse</i> <b>R =</b>
Recristallisation	
<b>m<sub>1</sub> =</b>	<b>m<sub>1</sub>' =</b>
<i>Volume de recristallisation</i> <b>V<sub>REC</sub> =</b>	<i>Rendement de recristallisation</i> <b>R<sub>REC</sub> =</b>
Chromatographie sur couche mince	
<b>R<sub>F</sub> (phénol) =</b>	<i>Coller ici la plaque de CCM</i>
<b>R<sub>F</sub> (1,3-diphényltriazène) =</b>	
<b>R<sub>F</sub> (produit recristallisé) =</b>	
<b>R<sub>F</sub> (aniline) =</b>	
<b>R<sub>F</sub> (produit brut) =</b>	



## PARTIE B : CHIMIE INORGANIQUE

### Détermination, par deux techniques différentes, de la concentration en cobalt d'une solution S obtenue par dissolution et réaction d'auréoline dans l'acide nitrique

Dans ce sujet, il a été pris le parti de ne pas toujours donner les valeurs des volumes à prélever avec les chiffres significatifs correspondant à la précision souhaitée pour réaliser les dosages dans des conditions optimales. Il appartient au candidat, après réflexion, d'utiliser la verrerie adéquate pour tous les prélèvements à effectuer. L'utilisation de toute verrerie à mauvais escient sera sanctionnée.

On se propose de déterminer la concentration en cobalt dans une « solution d'auréoline » (solution S).

Cette solution a été préparée de la façon suivante. Dans un bécher ont été placés :

- ✓  $m = 0,8630$  g d'auréoline ;
- ✓  $V = 800$  mL d'acide nitrique au demi (à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ).



Des vapeurs brunes de dioxyde d'azote marquent alors la réaction.

Après refroidissement, le tout a été transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 1 L.

Chaque candidat dispose de cette solution S.

### TRAVAIL A EFFECTUER

1. Etalonnage d'une solution d'EDTA disodique par pesée de sulfate de nickel hexahydraté
2. Dosage potentiométrique à courant nul des ions  $\text{Co}^{2+}$  de la solution S par la solution d'EDTA disodique
3. Dosage des ions  $\text{Co}^{2+}$  de la solution S par spectrophotométrie d'absorption atomique

# MANIPULATIONS ET QUESTIONS

## 1 Etalonnage d'une solution d'EDTA disodique par pesée de sulfate de nickel hexahydraté

La solution d'EDTA disodique a été obtenue par dissolution du solide  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dans l'eau déminéralisée. Cette solution est à environ  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en EDTA.

L'étalonnage de la solution d'EDTA se fera à l'aide d'une solution étalon d'ions nickel (II) préparée par pesée précise de sulfate de nickel hexahydraté.

### 1.1 Question

1. Calculer la masse  $m_E$  de sulfate de nickel hexahydraté  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  de masse molaire  $M_E$  à peser pour obtenir  $V_E = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution étalon de nickel de concentration  $C_E = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 1.2 Mode opératoire

Préparer un volume  $V_E = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution **étalon** de sulfate de nickel à environ  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans un erlenmeyer, introduire :

- ✓  $E_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution étalon ;
- ✓  $150 \text{ mL}$  d'eau déminéralisée ;
- ✓  $10 \text{ mL}$  de solution d'ammoniac concentrée ;
- ✓ quelques grains de murexide, noté  $\text{Mu}^-$  ; on obtient alors une coloration jaune intense.

Doser par la solution d'EDTA disodique jusqu'au virage au violet.

Soit  $V_1$  le volume à l'équivalence.

Réaliser deux essais concordants sur deux fioles différentes.

**La précision du dosage est prise égale à 1 %.**

### 1.3 Questions

- **Pour écrire les équations de réaction demandées, l'EDTA sera notée sous la forme  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .**
  - **On tiendra compte du milieu ammoniacal afin d'équilibrer les équations demandées.**
2. Ecrire les équations des différentes réactions intervenant lors de ce dosage. Préciser quand elles ont lieu (avant ajout d'EDTA, au cours du dosage avant l'équivalence, à l'équivalence).
  3. Expliquer le changement de coloration observé à l'équivalence et proposer une ou plusieurs justifications à l'ajout de la solution d'ammoniaque concentrée.
  4. Quels sont les critères fondamentaux qui permettent d'affirmer que le choix de l'indicateur murexide pour le dosage du nickel est judicieux ?
  5. Donner l'expression de la concentration de la solution d'EDTA, notée  $C_1$ , en fonction de  $m_E$ ,  $M_E$ ,  $V_E$ ,  $E_1$  et  $V_1$ .

*Remplir la feuille de résultats en annexe 2*

## 2 Dosage potentiométrique à courant nul des ions $\text{Co}^{2+}$ de la solution S par la solution d'EDTA disodique

### 2.1 Mode opératoire

Dans un bécher de 250 mL, introduire :

- ✓  $E_2 = 50$  mL de solution S ;
- ✓ 60 mL de tampon acétique pH = 5 (tampon à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;
- ✓ 3 gouttes de solution du complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$  (à  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;
- ✓ une électrode d'argent amalgamé ;
- ✓ une électrode au sulfate mercurieux.

Relier les électrodes au millivoltmètre.

Doser alors par la solution d'EDTA précédemment étalonnée.

Tracer la courbe  $\Delta E = f(V_{\text{EDTA}} \text{ versé})$ . Déterminer le volume à l'équivalence  $V_2$ .

**La précision du dosage est prise égale à 1,5 %.**

### 2.2 Questions

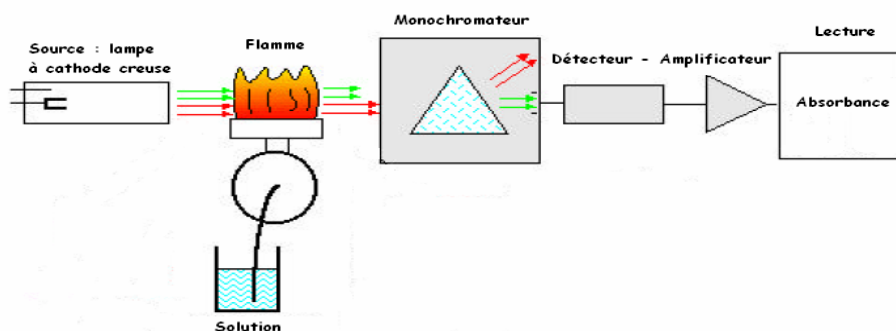
6. Donner l'équation de la réaction de dosage (on laissera le proton libéré sous la forme  $\text{H}^+$ ).
7. Exprimer le potentiel pris par l'électrode d'argent amalgamé (équivalent d'une électrode de mercure) plongeant dans une solution d'ions  $\text{Hg}^{2+}$ .  
En utilisant la constante de dissociation  $K_{d3}$  du complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$ , exprimer ce potentiel en fonction de la concentration  $[\text{Y}^{4-}]$ . Pourquoi a-t-on ajouté trois gouttes du complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$  en solution ?
8. Pourquoi peut-on dire que la concentration en complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$  est constante au cours du dosage ?
9. Indiquer le rôle des électrodes utilisées.
10. Justifier l'allure de la courbe de dosage potentiométrique (avant et après l'équivalence).
11. Exprimer la concentration en cobalt de la solution S, notée  $C_{\text{Co},1}$  en fonction de  $C_1$ ,  $E_2$  et  $V_2$ .

*Remplir la feuille de résultats en annexe 2*

## 3 Dosage des ions $\text{Co}^{2+}$ de la solution S par spectrophotométrie d'absorption atomique

### 3.1 Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique

Schéma de principe :



L'élément à étudier est sous forme d'ions en solution aqueuse.

La solution est nébulisée (projetée en fines gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur) dans une flamme. Les ions y sont alors atomisés (transformés en atomes).

La flamme utilisée est obtenue par un mélange **air – acétylène** (2100 °C).

Quand la solution passe dans la flamme, une partie des atomes est excitée, une autre restant à l'état fondamental. L'étude porte sur la population restée à l'état fondamental.

On mesure **l'absorption de l'élément quand il est éclairé par une source lumineuse** de longueur d'onde spécifique.

L'absorbance  $A$  de la solution suit la loi de Beer-Lambert.

### 3.2 Mode opératoire

- On dispose d'une solution étalon  $E$  d'ions  $\text{Co}^{2+}$  de concentration  $C_E$  égale à  $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Préparer la gamme d'étalonnage comme suit :

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solution E (mL)	2	4	6	8	10	12
Eau déminéralisée	QSP 100 mL					

- Diluer 5 fois la solution  $S$  ; soit  $S'$  la solution obtenue.

Préparer deux fioles de volume  $V_f = 50 \text{ mL}$ , notées  $X_1$  et  $X_2$ , à partir de la solution ( $S'$ ), de la façon suivante :

	$X_1$	$X_2$
Solution $S'$ (mL)	3	5
Eau déminéralisée	QSP 50 mL	

Faire le blanc à l'aide d'eau déminéralisée.

Relever l'absorbance des solutions de la gamme puis celle des solutions  $X_1$  et  $X_2$  (prendre soin de refaire le blanc entre deux mesures successives).

Tracer le graphe  $A = f(C_{\text{Co}^{2+}})$  et déterminer graphiquement  $C_{X_1}$ ,  $C_{X_2}$ , les concentrations étant exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

**La précision du dosage est prise égale à 3 %.**

*Remplir la feuille de résultats en annexe 2*

### 3.3 Questions

- Enoncer la loi de Beer-Lambert en précisant le nom et l'unité de chaque grandeur introduite.
- Etablir la relation permettant de calculer la concentration  $C_{\text{Co}^{2+}}$  de chaque fiole de la gamme d'étalonnage (donner un seul exemple de calcul).
- Déterminer la concentration en cobalt, en  $\text{mg.L}^{-1}$ , dans la solution  $S$ . Détailler clairement les calculs.





15. Déterminer la concentration molaire en cobalt, notée  $C_{Co,2}$ , de la solution S.

#### 4 Conclusion

16. Comparer les résultats obtenus pour la concentration en ions  $Co^{2+}$  par les deux méthodes en calculant l'écart relatif entre ces deux concentrations.

*Remplir la feuille de résultats en annexe 2.*

#### Données :

<p><b>Sulfate de nickel (II) hexahydraté</b>  <math>M = 262,86 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>	 Xn <b>R : 22-40-42-43</b> <b>S : 22-36-37</b>
<p><b>Solution d'acide éthylènediaminetétraacétique disodique dihydraté diluée</b></p>	 N <b>R : 22</b>
<p><b>Ammoniaque concentré</b></p>	 C  N <b>R : 34-50</b> <b>S: 26-36/37/39-45-61</b>

#### Masses molaires :

Auréoline	$NiSO_4, 6 H_2O$	Co
$452,27 \text{ g.mol}^{-1}$	$262,86 \text{ g.mol}^{-1}$	$58,9 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Constantes de dissociation (à 298 K) :

$$[NiY]^{2-} : pKd_1 = 18,6 ;$$

$$[NiMu]^+ : pKd_2 = 11,3 ;$$

$$[HgY]^{2-} : pKd_3 = 21,8 ;$$

$$[CoY]^{2-} : pKd_4 = 16,3.$$

**Constantes d'acidité (à 298 K) :**

- **successives de  $H_4Y$  :**

$$pK_{a1} = 2,0 ; pK_{a2} = 2,7 ; pK_{a3} = 6,2 ; pK_{a4} = 10,3.$$

- **$CH_3COOH / CH_3COO^-$  :**

$$pK_a = 4,8.$$

- **$NH_4^+ / NH_3$  :**

$$pK_a = 9,2.$$

## Annexe 2 : Feuille de résultats à rendre avec la copie

Nom : ..... Prénom : ..... Numéro : .....

### 1- Étalonnage de la solution d'EDTA disodique (précision : 1 %)

	Masse $m_E$ (g)	Volume $V_1$ (mL)	Concentration $C_1$ (mol.L <sup>-1</sup> )
Essai 1			
Essai 2			
Essai 3 (éventuel)			

$$C_1 = \quad \pm \quad \text{mol.L}^{-1}$$

### 2- Dosage potentiométrique à courant nul des ions $\text{Co}^{2+}$ (précision : 1,5 %)

Volume à l'équivalence :  $V_2 = \quad \text{mL}$

$$C_{\text{Co},1} = \quad \pm \quad \text{mol.L}^{-1}$$

### 3- Dosage des ions $\text{Co}^{2+}$ par spectrophotométrie d'absorption atomique (précision : 3 %)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Absorbance						
$C_{\text{Co}^{2+}}$ (mg.L <sup>-1</sup> )						

	$X_1$	$X_2$
Absorbance		

$$\text{Solution S} : C_S = \quad \pm \quad \text{mg.L}^{-1}$$

$$\text{Solution S} : C_{\text{Co},2} = \quad \pm \quad \text{mol.L}^{-1}$$