

OLYMPIADES DE LA CHIMIE
Concours Régional
Bayonne - Bordeaux - Pau - Ribérac

24 Janvier 2018
2 heures

CHIMIE DANS LA VILLE



Votre identifiant : _____

CONSIGNES DE TRAVAIL

- Pas de feuille simple ni double, vous répondez directement sur ce document, avec soin et de façon lisible (une écriture illisible pourrait vous pénaliser) ;
- Le sujet comporte suffisamment de questions plus ou moins faciles pour faire un total de 120 points.
- La calculatrice est autorisée ;
- À de nombreuses reprises vous serez conviés à vous référer aux annexes pour obtenir des données nécessaires afin de répondre aux questions.

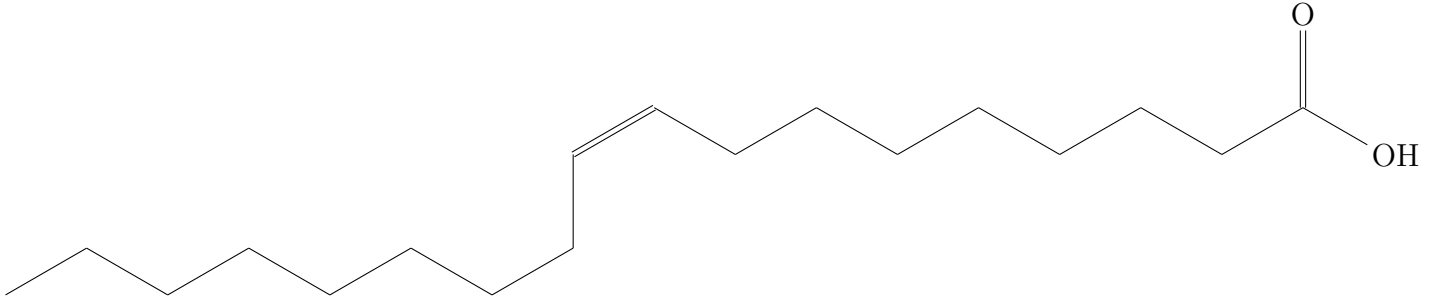
Table des matières

1	Au sujet du diester	1
2	Au sujet de Winkler	3
3	La flaveur coco	6
4	Autour du manganèse	10
4.1	Structure et composition du manganèse.	10
4.2	Cristallographie de l'oxyde de manganèse (MnO).	10
4.3	Dosage spectrophotométrique de l'élément manganèse.	12
4.4	Titration manganométrique.	13
5	annexes	16

1 Au sujet du diester

Nous considérons la mise en œuvre à chaud de la réaction de trans-estérification entre le trioléate de glycéryle (corps gras, $m_1 = 100$ g apportés initialement) et l'éthanol ($m_2 = 50$ g apportés initialement), le tout en présence de 0,23 g de sodium dont le rôle est de générer in situ le catalyseur : l'ion éthanolate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

1. La formule de l'acide oléique est donnée sous la forme suivante :



- (a) Donner la formule brute du corps gras.

(a) _____

- (b) Donner la formule topologique de l'oléate d'éthyle.

2. Expliquer la formation du catalyseur.

3. Présenter le mécanisme de la réaction, détaillez-le sur une seule des fonctions ester du corps gras. Les chaînes carbonées entourant la fonction ester pourront être notées R et R'.

4. Pourquoi la réaction sera-t-elle totale ?

5. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est mélangé à environ 100 mL d'eau déminéralisée dans une ampoule à décanter. On observe la formation de deux phases.

(a) Quelle devra être la capacité de l'ampoule à décanter ?

(a) _____

(b) À l'aide des données fournies, présenter sur un schéma clairement détaillé l'ampoule à décanter ainsi que son contenu, avant la séparation.

(c) Aurait-on obtenu le même résultat en ne versant que 40 mL d'eau ?

(d) Lorsque l'on mesure un indice de réfraction n , les tables de référence présente le symbole n de la grandeur accompagné de deux indications en indice et en exposant : n_{20}^D . Donner le sens de ces deux indications « D » et « 20 ».

6. À la suite de la synthèse, on obtenu 80 mL d'oléate d'éthyle. Que vaut le rendement ?

7. La spectroscopie IR est une des techniques qui permettent d'analyser le produit final.

(a) Quels pics caractéristiques peut-on attendre sur le spectre de l'oléate d'éthyle ? Proposez au moins 2 signaux avec nombre d'onde approximatif et groupe caractéristique identifié.

(b) Retrouve-t-on ces mêmes signaux caractéristiques sur le spectre du corps gras ?

(b) _____

(c) Quelle partie du spectre IR permettra de faire la différence entre le corps gras et l'oléate d'éthyle ?

(c) _____

2 Au sujet de Winkler

En vous référant aux 4 diagrammes exprimant le potentiel d'une espèce chimique en fonction du pH, présentés en annexe.

1. Justifier les trois propositions suivantes :

(a) La dismutation du dichlore est complète à $\text{pH} = 7$.

(b) À $\text{pH} = 2$, le dichlore est instable en solution aqueuse.

(c) À $\text{pH} = 7$, l'anion hypochlorite $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$, qui est le composant actif de l'eau de Javel réagit totalement avec les anions iodure $\text{I}_{(\text{aq})}^-$.

2. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ et $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ à $\text{pH} = 6$.

3. On rappelle que l'on dose traditionnellement le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ selon la réaction de dosage : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{I}_{(\text{aq})}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$.

(a) Proposer en quelques lignes un principe de méthode pour un dosage d'une eau de Javel.

(b) À quel élément chimique se réfère le préfixe « thio » ?

(b) _____

(c) Écrire la formule topologique de l'éthanethiol.

(c) _____

(d) Quel est le nom de l'anion $S_4O_6^{2-}$?

(d) _____

4. Considérant le diagramme potentiel-pH du manganèse présenté en annexe, répondre aux questions suivantes :

(a) Si, dans une solution aqueuse donnée contenant l'élément manganèse, on impose un potentiel $E_1 = 1,8 \text{ V}$ et un $pH_1 = 10$, quelle est l'espèce chimique prédominante du manganèse ?

(a) _____

(b) Si on ajoute une forte quantité d'acide dans la solution précédente (en maintenant son potentiel à la valeur E_1), quelle transformation va-t-on réaliser ?

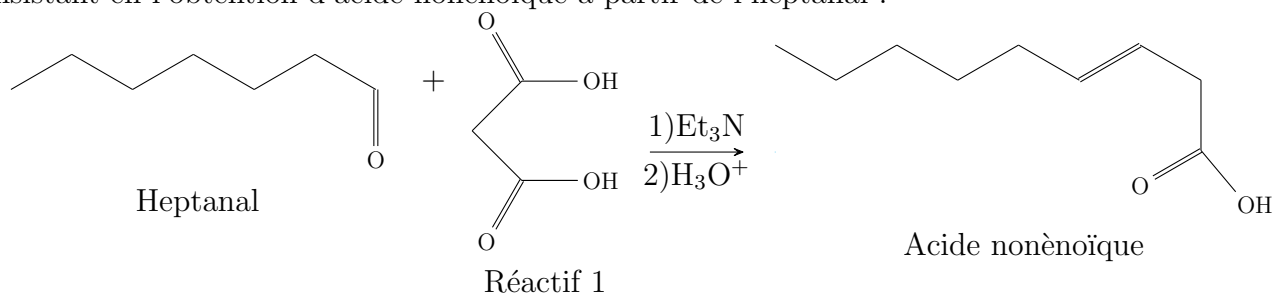
(c) Si l'on apporte alors des anions iodure $I_{(aq)}^-$, quelle réaction va-t-on mettre en œuvre ?

(d) Quel type d'espèce chimique permettrait ensuite pour former du manganèse solide $Mn_{(s)}$ (principe) ?

- (e) Le dosage du dioxygène repose sur la réalisation préliminaire d'une transformation correspondant à la réaction totale entre le dioxygène et du manganèse (II). Écrire l'équation de cette réaction (on aura préalablement justifié dans quel domaine de pH il faut obligatoirement se situer et quelle est l'espèce chimique du manganèse (II) à considérer).

3 La flaveur coco

Dans le cadre de la synthèse de la 4-pentylbutanolactone, on étudie le mécanisme de la première étape consistant en l'obtention d'acide nonénoïque à partir de l'heptanal :



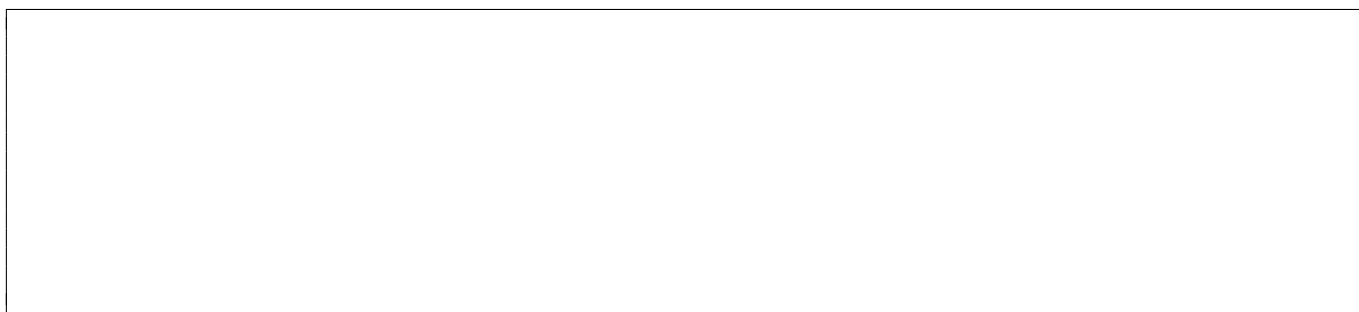
1. Quel est le nom du réactif 1 en nomenclature systématique ?

1. _____

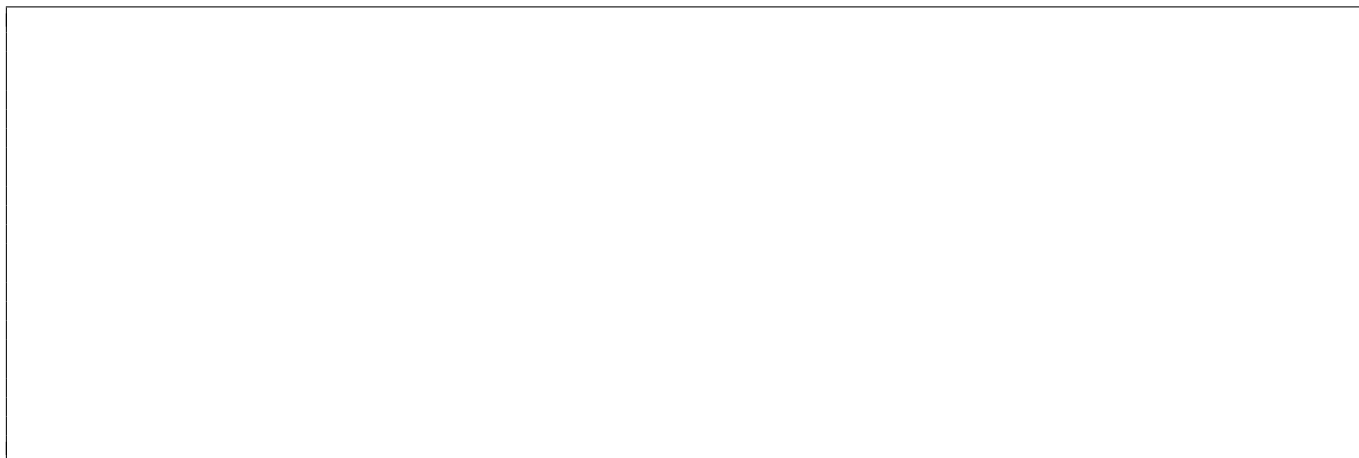
2. Compléter le nom «acide nonénoïque» qui n'est pas tout à fait suffisant (il y manque deux informations).

3. La triéthylamine Et_3N joue le rôle de base et permet de déclencher la réaction en arrachant un proton H^+ sur le carbone « du milieu » (carbone 2) du réactif (1).

(a) Présenter la formule topologique de la triéthylamine.



(b) Présenter le mécanisme de la déprotonation du réactif 1.

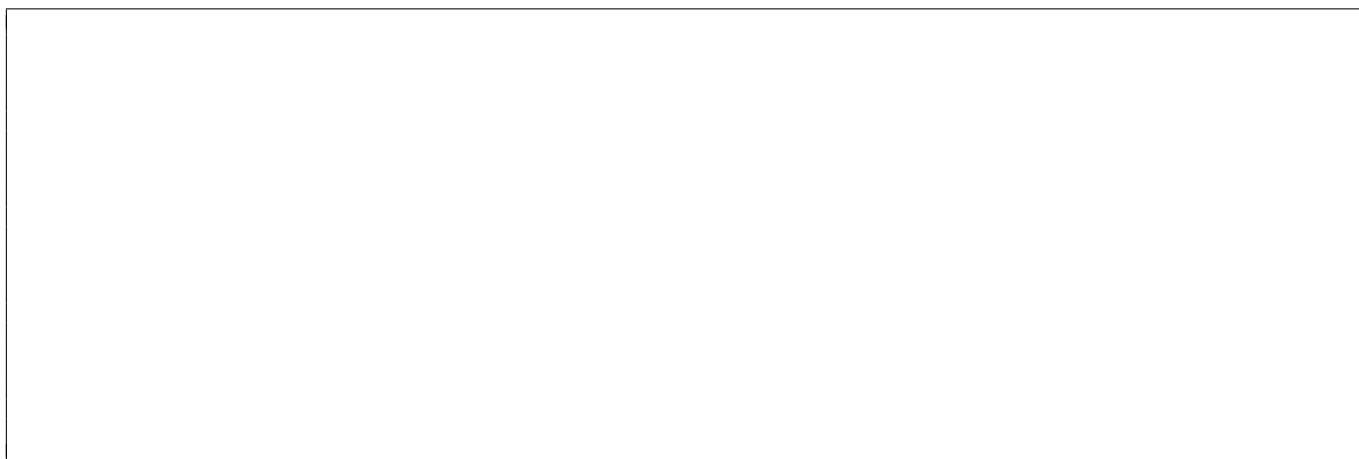


4. L'intermédiaire ainsi formé, fortement nucléophile, va facilement accrocher le groupe carbonyle de l'heptanal.

(a) Définir le terme « nucléophile ».



(b) Présenter le mécanisme de l'accrochage.



- (c) La structure obtenue possède une fonction alcoolate qui réagit rapidement (réaction acide base) avec l'ion triéthyl ammonium, acide conjugué de la triéthylamine. Écrire l'équation de cette réaction.

5. L'espèce chimique maintenant obtenue subit une décarboxylation suivi d'une déshydratation. On obtient alors l'acide nonénoïque.

- (a) Expliciter les termes « décarboxylation » et « déshydratation ».

- (b) Présenter (sans mécanisme) la formule de l'espèce obtenue à l'issue de la décarboxylation.

- (c) Présenter le mécanisme de la formation de l'acide nonénoïque par déshydratation de l'espèce précédente (c'est encore la triéthylamine, en tant que base, qui déclenche les transformations).

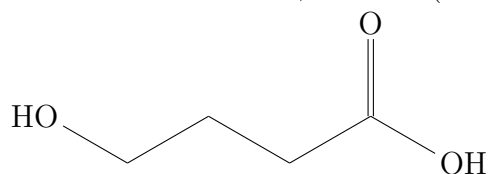
(d) Pourquoi revient-on finalement en milieu acide ?

6. La lactone (flaveur coco) est ensuite formée par cyclisation, en milieu acide. Elle est souvent appelée γ (gamma) pentylbutyrolactone.

(a) Expliquer le terme « γ ».

(a) _____

(b) Une molécule célèbre, le GHB (« drogue du violeur ») a pour formule topologique :



. Expliquer les lettres « G », « H » « B » du nom « GHB ».

(c) Si l'on réalise l'estérification intramoléculaire du GHB, qu'obtient-on (nom et formule topologique) ?
Un autre terme qu' « estérification » aurait-il été plus adapté ?

7. Les spectres IR de l'acide nonénoïque et de la 4-pentylbutanolactone sont présentés en annexes. Attribuer à chaque molécule son spectre en apportant au moins deux arguments de justification.

4 Autour du manganèse

On s'intéresse dans cette partie à l'élément manganèse. Il s'agit d'un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, très utilisé pour renforcer les propriétés mécaniques des ferroalliages, sans oublier sa présence dans de nombreux oxydes aux très anciennes applications.

Parmi les composés du manganèse les plus utilisés, en solution aqueuse, on trouve l'anion permanganate MnO_4^- (aq) dans lequel le manganèse est sous sa forme la plus oxydée.

4.1 Structure et composition du manganèse.

1. Donner la composition du noyau suivant ^{55}Mn .

1. _____

2. Quelle est la structure électronique du manganèse ?

2. _____

3. À quelle «famille» de la classification périodique appartient le manganèse ?

3. _____

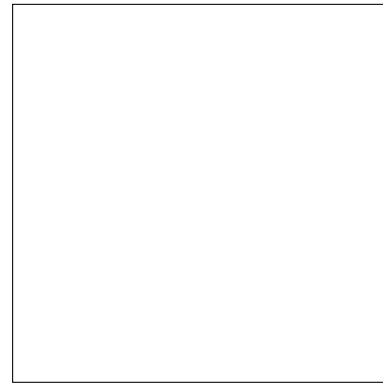
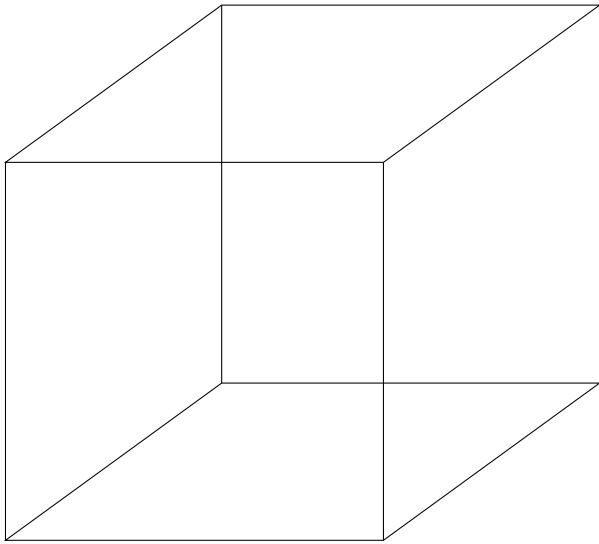
4. Donner le schéma de Lewis le plus représentatif de l'anion permanganate sachant que l'atome de manganèse central ne respecte pas la règle de l'octet.

4. _____

4.2 Cristallographie de l'oxyde de manganèse (MnO).

L'oxyde de manganèse(II) est le plus stable aux hautes températures dans la famille des différents oxydes de manganèse, il est d'une grande pureté et sert à fabriquer des céramiques spécifiques. Cet oxyde présente la même structure cristalline cubique que le sel de cuisine. Les anions oxygène O^{2-} sont présents aux sommets du cube et au centre de chaque face tandis que les cations Mn^{2+} sont au milieu de chacune des arêtes et au centre du cube.

1. Compléter les 2 vues ci-dessous : en perspective et de face.



2. Combien y a-t-il d'ions de chaque élément dans cette structure ?

2. _____

3. Justifiez alors la formule chimique : MnO .

4. Sachant que le paramètre de maille est $a = 4,445 \times 10^{-10}$ m. Calculer le volume de cette structure cubique.

5. Vérifier que la masse volumique de cet oxyde vaut : $5,5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

4.3 Dosage spectrophotométrique de l'élément manganèse.

Diverses analyses peuvent être effectuées sur les ciments. L'une d'entre elles permet de doser l'élément manganèse qu'ils contiennent. Introduit essentiellement comme pigment, il représente entre 0,04 % et 2,0 % en masse d'un ciment. Son dosage permet d'évaluer l'usure du matériel de fabrication par les industriels.

On se propose ici de déterminer la masse en élément manganèse contenu dans un ciment par dosage spectrophotométrique, après oxydation du manganèse en ion permanganate : MnO_4^- (aq). On fait subir à une masse $m = 1,53 \text{ g}$ de ciment une série de traitements chimiques dont les principales étapes sont :

- Chauffage à reflux de l'échantillon de ciment dans un volume de solution aqueuse d'acide nitrique en large excès, de sorte que l'élément manganèse soit exclusivement sous la forme de cations Mn^{2+} (aq).
- Après filtration du mélange réactionnel, on réalise l'oxydation à chaud des cations Mn^{2+} (aq) par un large excès d'un oxydant puissant, le périodate de potassium (KIO_4) sous forme solide, selon l'équation :
$$2\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 5\text{IO}_4^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 2\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 5\text{IO}_3^-_{(\text{aq})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})}$$
- Le mélange réactionnel est filtré puis introduit dans une fiole jaugée de volume $V = 200,0 \text{ mL}$ complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit la solution S obtenue.
- On mesure enfin la valeur de l'absorbance, due à l'anion permanganate, de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$; on obtient $A = 0,151$.

Parallèlement une gamme de solutions diluées est préparée à partir d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire $C_0 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et de couleur rose-violet.

Pour chaque solution diluée, on mesure la valeur de l'absorbance et on trace la courbe : $A = f(C)$ en annexes. On donne le spectre d'absorption du permanganate de potassium sur la figure 2.

Solution	1	2	3	4	5	6	7
$C \times 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	0,00	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
A	0,000	0,072	0,130	0,270	0,410	0,537	0,682

1. Justifier l'utilisation de la technique spectrophotométrique dans le mode opératoire.

2. Décrire et nommer la méthode qui permet de fabriquer la solution 2 à partir de la solution mère, on précisera la liste de matériel nécessaire.

3. Quelle loi permet d'illustrer la courbe représentée dans le graphique $A = f(C)$ en annexes ?

3. _____

4. Dans quelles conditions cette loi est-elle vérifiée ?

4. _____

5. Pourquoi travaille-t-on à $\lambda = 520 \text{ nm}$ pour réaliser les mesures d'absorbance ?

5. _____

6. Que signifie «faire le blanc» en spectrophotométrie ?

6. _____

7. Justifier la filtration effectuée au cours du traitement de l'échantillon de ciment.

8. Déterminer la masse de manganèse dans l'échantillon de ciment testé.

4.4 Titration manganométrique.

La manganométrie regroupe l'ensemble des titrages mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction au cours desquelles l'oxydant est l'anion permanganate en milieu acide.

Une utilisation fréquente consiste à réaliser le titrage d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée).

On souhaite vérifier la concentration d'une solution dite officinale d'eau oxygénée à une concentration C_{com} environ égale à $0,9 \text{ mol L}^{-1}$. On dilue 10 fois la solution officinale d'eau oxygénée, puis on titre une prise d'essai de cette solution diluée $V_0 = (10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$ à l'aide d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium à la concentration $C = (2,43 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Le volume de la solution de permanganate versé à l'équivalence est : $V_E = (14,8 \pm 0,1) \text{ mL}$.

Toutes les solutions sont aqueuses et incolores à l'exception de la solution de permanganate qui est rose-violet.

1. Donner le modèle de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène. Par comparaison avec celle de l'eau, justifier que cette molécule n'est pas linéaire.

2. Écrire la réaction chimique de la réaction de titrage entre l'anion permanganate MnO_4^- (aq) et le peroxyde d'hydrogène après avoir écrit les demi-équations associées aux couples : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

3. Préciser l'intérêt de travailler en milieu acide.

3. _____

4. Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.

5. À partir des données fournies en annexe montrer le risque de formation de dichlore (Cl_2) si on utilise de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) plutôt que de l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) pour acidifier les solutions aqueuses de permanganate de potassium.

6. Lors d'un titrage manganométrique, on place la solution de permanganate dans la burette graduée pour éviter notamment la réaction de médiamutation de l'anion permanganate MnO_4^- et des ions manganèse II : Mn^{2+} en dioxyde de manganèse : $\text{MnO}_{2(s)}$ qui pourrait se produire. Donner son équation chimique à l'aide des données fournies en annexe.

7. Que peut-on dire des conditions chimiques du système à l'équivalence. Comment repère-t-on visuellement cette équivalence ?

8. Déterminer la concentration de C_{com} de la solution officinale d'eau oxygénée ainsi que son incertitude.

5 annexes

Numéros atomiques de quelques éléments : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{Mn}) = 25$.

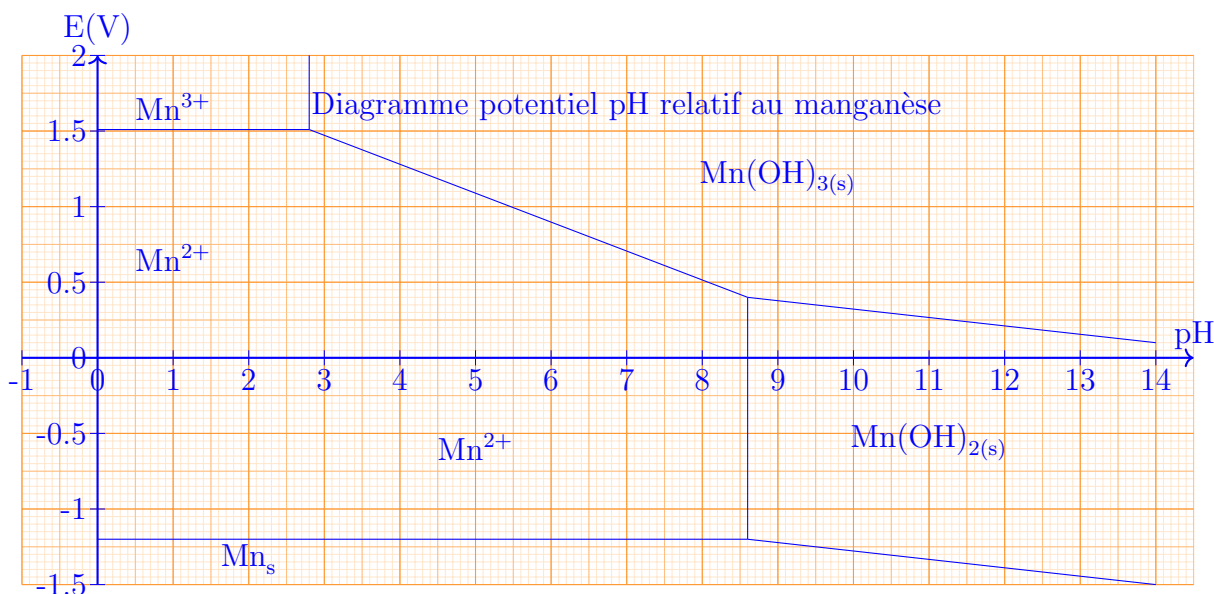
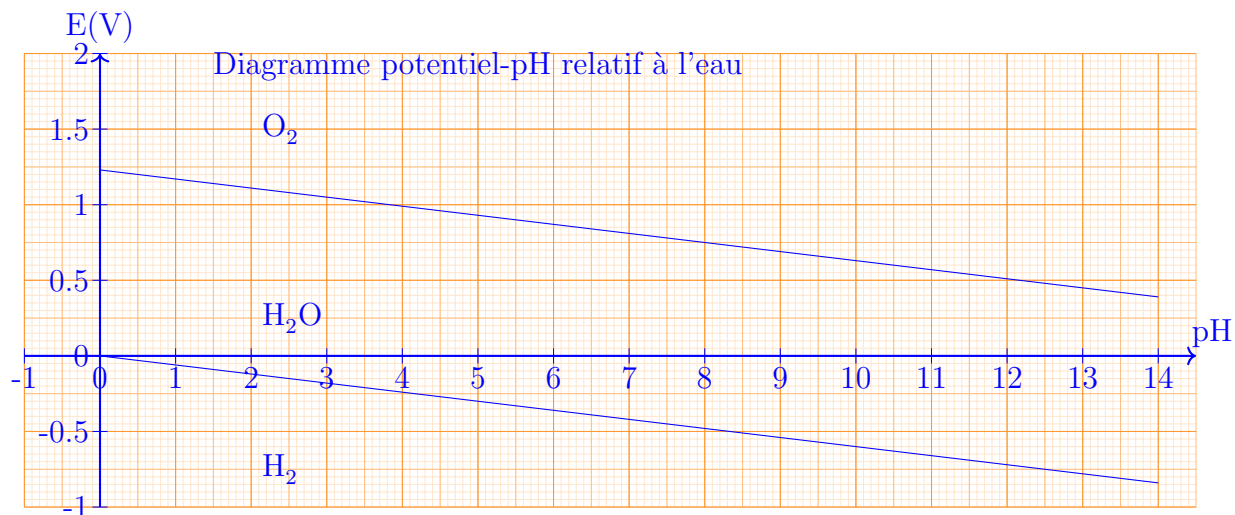
Des masses molaires atomiques et moléculaires, en grammes par mole, g mol^{-1} : Hydrogène, H, 1,0 ; Carbone, C, 12,0 ; Azote, N, 14,0 ; Oxygène, O, 16,0 ; Sodium, Na, 23,0 ; molécule d'eau, H_2O , 18

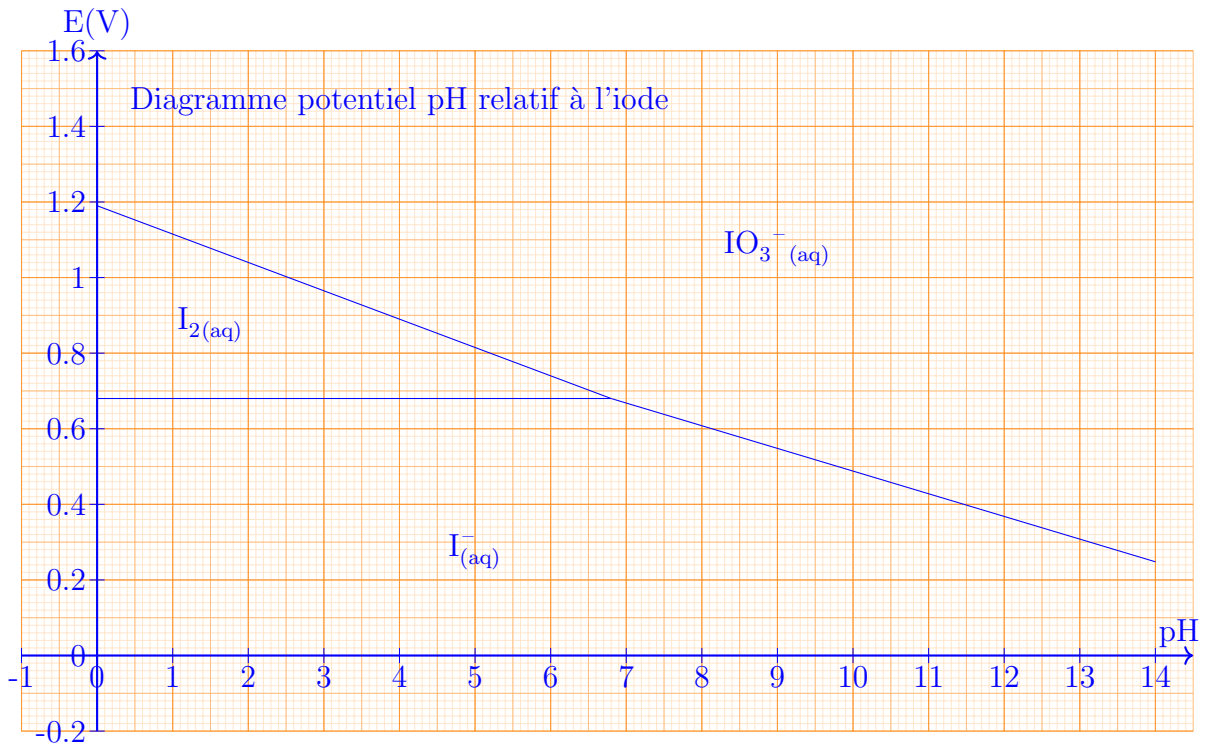
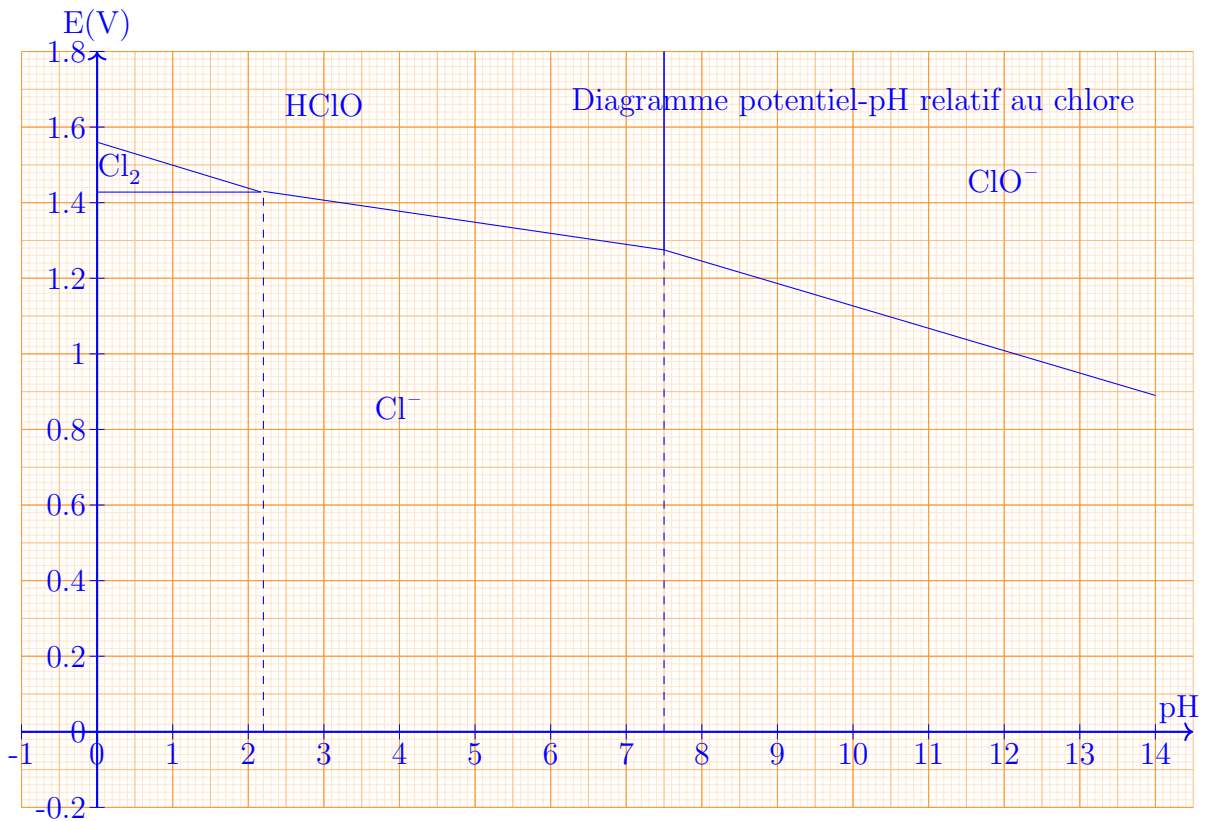
Pour la partie Diester, un tableau de miscibilités entre l'éthanol, l'eau, l'EEO et le glycérol , mais aussi masses molaires en g mol^{-1} et masses volumiques à 25 °C.

L'huile d'olive est riche en trioléate de glycéryle et EEO est l'oléate d'éthyle.

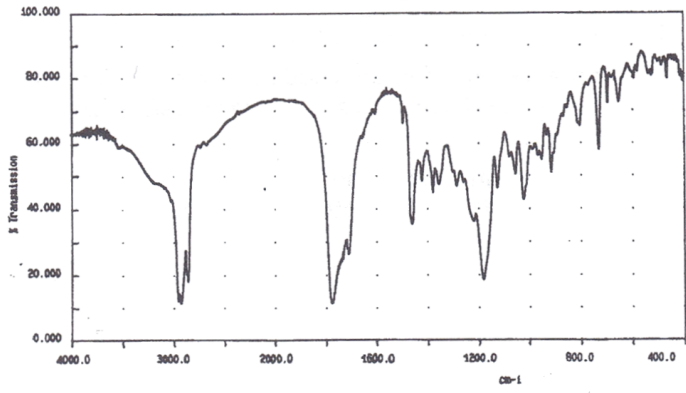
	éthanol	eau	glycérol	EEO	corps gras
éthanol	-	miscible	miscible	miscible	-
eau	miscible	-	miscible	non miscible	-
glycérol	miscible	miscible	-	non miscible	-
EEO	miscible	non miscible	non miscible	-	-
masse volumique g cm^{-3}	0,79	1,0	1,25	0,87	0,89
masse molaire	46	18	92	310,5	885,4

Pour la partie Winkler , voici 4 diagrammes exprimant le potentiel d'une espèce chimique en fonction du pH :

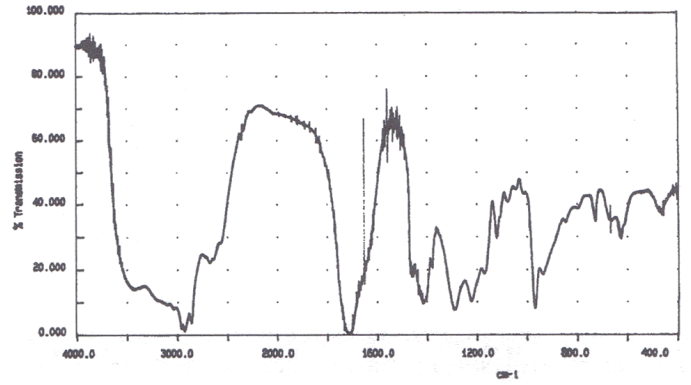




Pour la partie Coco , les 2 spectres infrarouges :

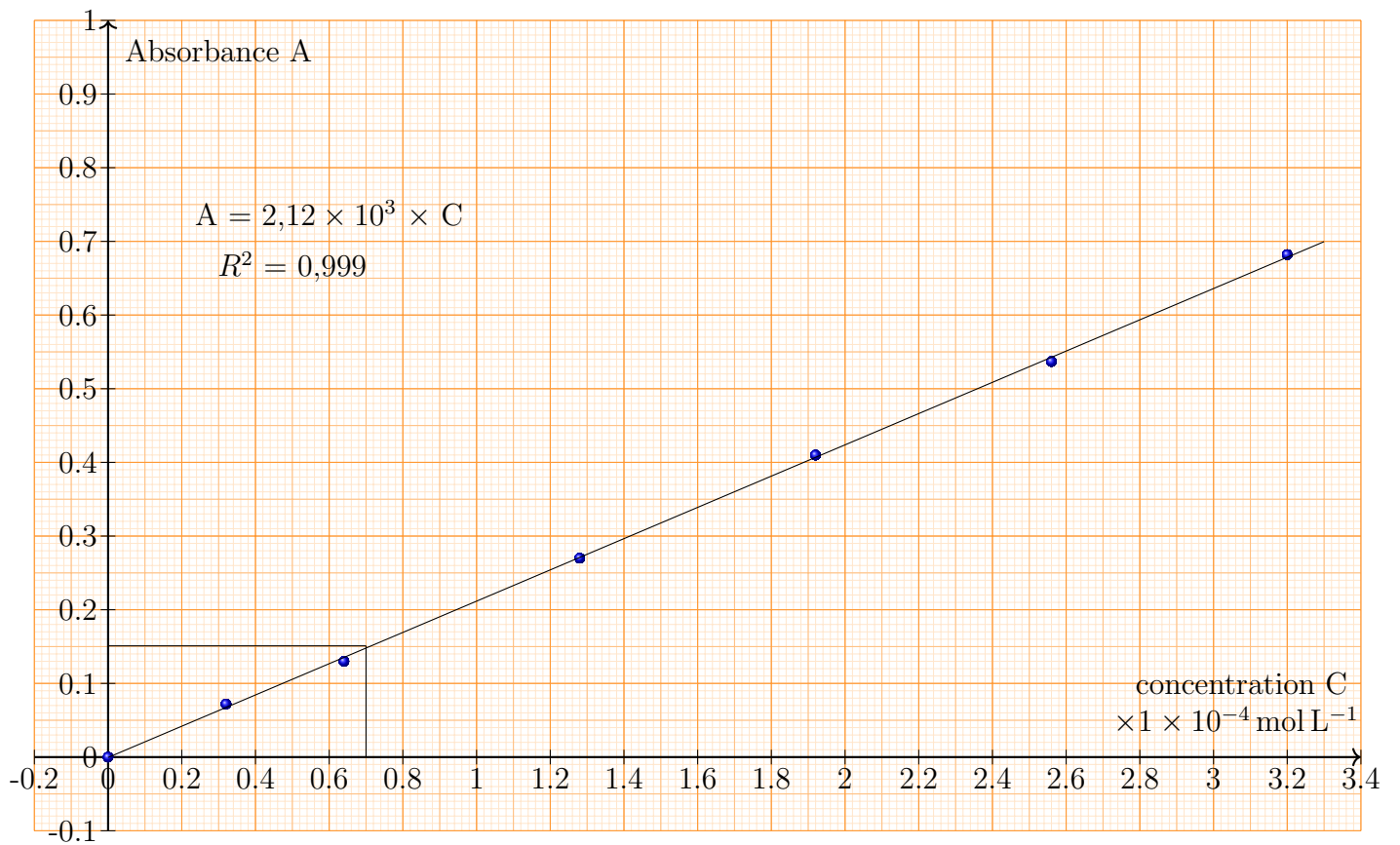


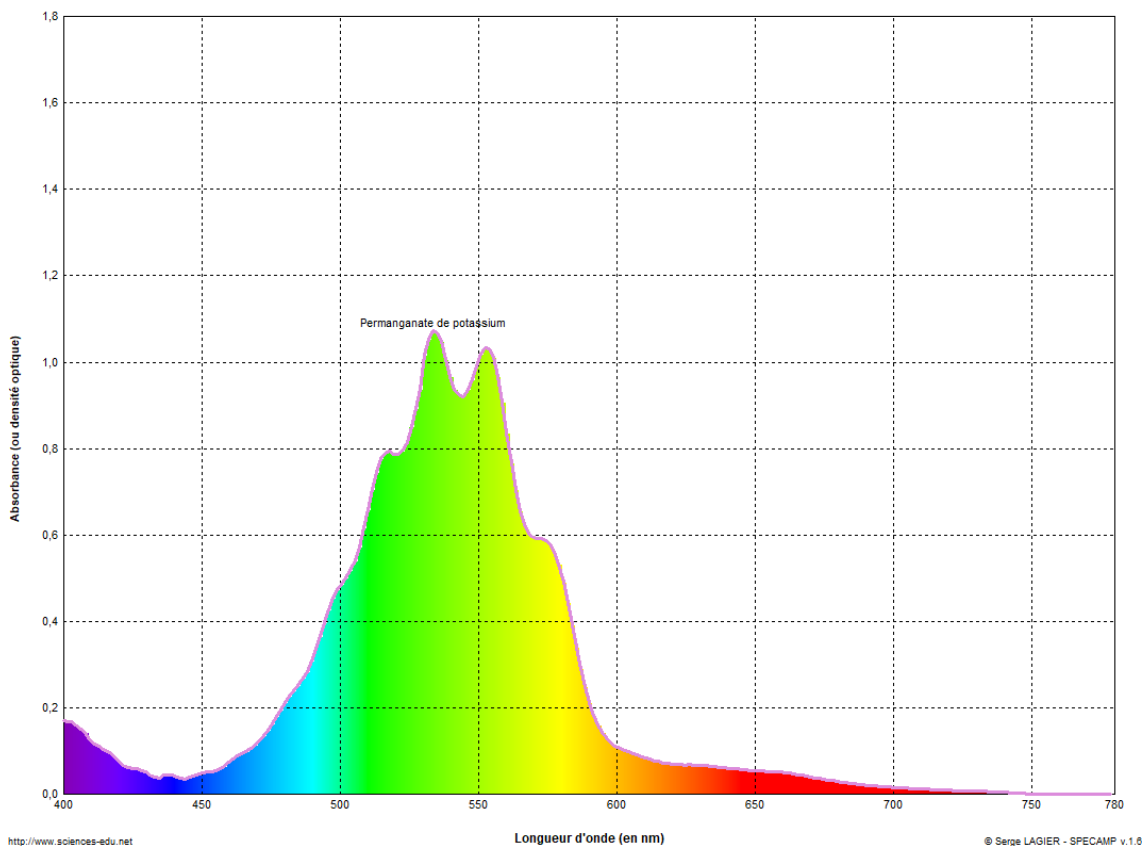
Spectre A



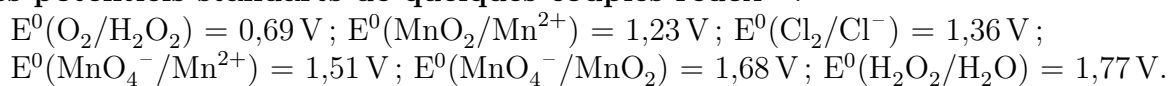
Spectre B

Pour la partie Manganèse , le graphique A = f(C) et le spectre d'absorbance du permanganate de potassium :





Des potentiels standards de quelques couples redox :



Calculs d'incertitude : L'incertitude sur une grandeur A, notée U(A), peut se calculer à l'aide des formules proposées ci-dessous :

$$U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2} \text{ si } A = \frac{X \times Y}{Z}.$$

$$U(A) = \sqrt{U(X)^2 + U(Y)^2} \text{ si } A = X + Y.$$