

**UNION
DES
INDUSTRIES
CHIMIQUES**



**COMITÉ
NATIONAL
DE LA
CHIMIE**

**RECUEIL D'ÉPREUVES SÉLECTIONNÉES
DES QUATRE PREMIÈRES**

OLYMPIADES NATIONALES

DE LA

CHIMIE

réalisé par :

MMES F. BLANCHARD
J. FOURNIER
MM. A. BÉTENCOURT
M. BURIE
J.-P. FOULON
D. HATAT

Le Comité de Coordination des Olympiades nationales de la Chimie remercie

LES DONATEURS AU BUDGET NATIONAL DE FONCTIONNEMENT

UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES

MINISTERE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE LA JEUNESSE ET DES SPORTS

MINISTERE DE L'AGRICULTURE ET DE LA FORET

MINISTERE DE LA RECHERCHE ET DE LA TECHNOLOGIE (D.I.S.T.)

ATOCHEM

BASF FRANCE

BP CHEMICALS SA

CECA SA

C.F.P.I.

CIBA-GEIGY SA

COMPAGNIE GÉNÉRALE DES EAUX

DOW CHEMICAL FRANCE

DUPONT DE NEMOURS FRANCE SA

ÉLECTRICITÉ DE FRANCE

ELF AQUITAINE

ENTREPRISE MINIERE ET CHIMIQUE

ESSO CHIMIE

EXXON CHEMICAL (société française)

GAZ DE FRANCE

GERLAND

HOECHST (société française)

ICI FRANCE

INDUSTRIE CHIMIQUE MULHOUSE-DORNACH

LE CARBONE LORRAINE

KODAK PATHÉ SA

L'ORÉAL

NORTON

ORKEM

ORSAN

PÉCHINEY

PROTEX

RHONE-POULENC

RHOM AND HAAS FRANCE SA

ROQUETTE FRERES

ROUSSEL-UCLAF

SANOFI

SHELL CHIMIE

S.N.P.E.

SOLVAY ET CIE

TOTAL CHIMIE SA

WITCO SA

SYNDICAT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ORGANIQUE DE SYNTHÈSE ET DE LA BIOCHIMIE

SYNDICAT NATIONAL DE L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE

SYNDICAT PROFESSIONNEL DES PRODUCTEURS DE MATIÈRES PLASTIQUES

SYNDICAT NATIONAL DES FABRICANTS D'AGENTS DE SURFACE ET DE PRODUITS AUXILIAIRES INDUSTRIELS

ASSOCIATION DES INDUSTRIES DES SAVONS ET DES DÉTERGENTS

SYNDICAT DES FABRICANTS D'EXPLOSIFS ET DE PRODUITS ACCESSOIRES

SYNDICATS GÉOGRAPHIQUES DES INDUSTRIES CHIMIQUES

FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Un document nouveau qui devrait susciter la réflexion et changer les méthodes de notre enseignement est mis à la disposition des professeurs de chimie des lycées.

Il est bien connu que les examens et plus particulièrement le baccalauréat ont une action normative sur la nature et les contenus de l'enseignement. Les annales des examens et des concours figurent en bon rang parmi les ouvrages utilisés par les élèves. Je souhaite que ce recueil des bonnes pages des Olympiades Nationales de Chimie rencontre le succès qu'il mérite et qu'il exerce, en retour, la meilleure influence sur les pratiques pédagogiques.

L'amélioration toujours souhaitable des conditions matérielles de l'enseignement ne peut permettre seule d'amener davantage d'élèves à s'intéresser à la chimie, d'attirer et de former les spécialistes dont le pays a besoin. C'est le renouvellement de l'enseignement de la chimie qui est proposé par la publication des bonnes pages des Olympiades.

L'enseignement expérimental ne deviendra une réalité que si les capacités que les élèves peuvent acquérir sont prises en compte au niveau de l'examen. Des aménagements de l'épreuve de Sciences Physiques au baccalauréat doivent prochainement rendre possible cette évolution. Le présent recueil arrive au bon moment pour donner dans le domaine de la chimie des exemples d'épreuves originales susceptibles de renouveler les futures "annales du bac".

Je suis heureux de remercier ici tous ceux qui ont contribué par leur appui constant, leur dévouement et leur compétence au succès des Olympiades Nationales de Chimie. Par ce succès le but a été atteint : sensibiliser les élèves et les enseignants à un domaine particulièrement important de l'activité intellectuelle, humaine et industrielle.

En cette année du bicentenaire de la publication des travaux de Lavoisier et de la révolution qui vit disparaître l'alchimie et naître la chimie, la publication de cet ouvrage qui fait le point d'une intense réflexion pédagogique est l'occasion de montrer, par l'exemple, que "l'exercice de chimie" n'est pas uniquement prétexte à l'application de formules et que la chimie est par excellence une discipline expérimentale.

A. SAISON

Doyen de l'Inspection Générale
des Sciences Physiques

Louis Armand, qui fut Président de la SNCF, de l'Euratom et Académicien français, raconte dans ses simples propos comment, pendant la guerre de 14-18, dans l'école communale où ses parents étaient instituteurs, il occupait ses loisirs de jeune garçon de 11 ans. Sur les conseils du pharmacien et pour remédier à la pénurie de l'époque, il fut conduit à extraire de la digitale jaune, commune en Savoie, la digitaline dont la pharmacie manquait, ou encore des noix de galle que ses camarades cueillaient pour lui sur les chênes, l'acide pyrogallique nécessaire au tirage des photographies. Il fit aussi des explosifs — il en garda toute sa vie une cicatrice — et du verre, à partir de sable, de chaux et de soude. Plus tard, dans les lycées et les "grandes écoles", il n'oublia jamais le souvenir de ses premières expériences qui lui permit de mieux équilibrer et apprécier les théories générales.

La prise de contact avec l'expérimentation, la conscience du lien entre les connaissances acquises à l'école et la vie quotidienne, la coopération entre enseignants et praticiens, tels sont également les objectifs principaux des Olympiades de la Chimie organisées depuis cinq ans maintenant ; douze mille élèves y ont participé, plusieurs centaines d'enseignants et d'ingénieurs les ont animées. Dès le début, beaucoup souhaitaient élargir au-delà de ce premier cercle le nombre de ceux qui pourraient profiter de cette expérience de renouvellement pédagogique et de formation plus vivante. Qu'en soient remerciés tous ceux dont le travail, le dévouement et même la passion ont permis l'élaboration de ce recueil.

L'expérience engagée avec les Olympiades — que ce recueil doit diffuser plus largement — était devenue de plus en plus nécessaire. L'enseignement a une tendance naturelle à devenir de plus en plus abstrait en raison tant de la sophistication des connaissances — il est plus facile de faire de la poudre noire que d'extraire un ADN — que de la multiplication des matières à enseigner et de la croissance du nombre des élèves qui rend plus rare et plus formel l'accès aux travaux pratiques. D'autre part, le développement de l'industrie chimique depuis cinquante ans a été constamment supérieur à celui de l'ensemble de l'industrie ; sa place s'est régulièrement élargie, elle est devenue plus centrale, et les évolutions en vue sur le court et le moyen terme — matériaux nouveaux et biotechnologie sont les plus souvent cités — laissent penser que ce mouvement va continuer.

Certains pourraient penser que le souci croissant de l'environnement risquerait de freiner le développement de la chimie ; le contraire paraît beaucoup plus probable : les produits et procédés de la chimie doivent devenir plus performants ; les autres activités (agro-alimentaires, métaux, automobiles, agglomérations urbaines, ...) doivent se préoccuper davantage de leurs procédés et de leurs rejets ; de façon plus générale, la nature est très "chimique" et pour mieux la protéger il faut mieux la comprendre.

C'est d'ailleurs ce que constate le communiqué publié à l'issue du sommet des sept pays les plus industrialisés, le 16 juillet 1989, à l'Arche de la Défense : "Nous pensons que l'industrie a un rôle déterminant à jouer pour prévenir les pollutions à la source, réduire le volume des déchets, conserver l'énergie ainsi que concevoir et commercialiser des technologies propres rentables".

Le travail n'est pas près de manquer ; ce recueil vient à point pour donner à un plus grand nombre le moyen de tester ses connaissances et d'élargir le champ de sa curiosité mais aussi d'esquisser les voies de l'avenir et de donner au plus grand nombre le goût d'en être un acteur.

Merci.

J.C. ACHILLE

Président de l'Union des Industries Chimiques

L'enseignement de la chimie rencontre, depuis longtemps, des difficultés dans l'enseignement secondaire, pour de multiples raisons liées tout autant au temps disponible qu'aux coefficients accordés à cette discipline dans les examens et concours ou aux difficultés matérielles que rencontrent les professeurs lorsqu'ils veulent introduire la dimension expérimentale qui est essentielle à sa compréhension.

L'Industrie Chimique, qui est une industrie clé dans toute économie moderne et qui est, en France, particulièrement dynamique, s'est émue de cette situation qui risque de la priver, à terme, des spécialistes très qualifiés et motivés dont elle a besoin : cela explique l'effort important qu'elle consent depuis cinq ans, avec l'aide de nombreux collègues des enseignements secondaires et supérieurs, et celle des Pouvoirs Publics, en faveur des Olympiades Nationales de la Chimie, afin de faire mieux connaître et mieux comprendre cette discipline aux élèves volontaires des classes Terminales C, D, D', E, F. On peut dire aujourd'hui que cet objectif peut être atteint, puisque douze milles élèves ont suivi les formations dispensées depuis leur création dans le cadre des Olympiades, qu'ils s'y sont vivement intéressés et que bon nombre d'entre eux réussissent remarquablement leurs études supérieures.

Ce recueil, réalisé par plusieurs animateurs particulièrement actifs des Olympiades sous l'impulsion de Madame Josette Fournier, professeur à l'université d'Angers, a pour objet de présenter à tous les professeurs de Sciences Physiques des lycées des sujets sélectionnés des épreuves régionales et nationales des Olympiades depuis leur création. Des enseignants et des industriels se sont associés pour constituer ce recueil, dont la réalisation a été subventionnée par le Ministère de l'Éducation Nationale, de la Jeunesse et des Sports, par le Ministère de la Recherche et de la Technologie, par l'Union des Industries Chimiques et par la Société Française de Chimie. Cette conjugaison des efforts témoigne à elle seule de l'importance qu'attachent à ce recueil les milieux de l'Éducation, de la Recherche et de l'Industrie, que je remercie très sincèrement.

Je souhaite qu'il apporte aux professeurs des informations, des données, des suggestions qui leur permettent d'introduire dans leur enseignement davantage d'ouvertures sur le rôle et la place de la chimie dans la recherche, dans l'industrie et dans notre vie quotidienne, et qu'il contribue à donner, de façon objective, de cette science de base, l'image et la place qui lui reviennent dans notre culture et dans notre enseignement.

Professeur G. MONTEL
Président du Comité de Coordination
des Olympiades Nationales de la Chimie

L'engagement, en 1984, de l'Union des Physiciens dans l'organisation des Olympiades de la Chimie visait un triple objectif :

- faire aimer la chimie aux élèves,
- permettre le rapprochement des industriels de la Chimie et des enseignants de cette discipline,
- faire évoluer l'enseignement de la chimie dans ses méthodes, ses contenus et son évaluation.

Tous ceux qui participent de près ou de loin à l'organisation des préparations et des concours reconnaissent que sur les premiers points un long chemin a déjà été fait.

Lorsqu'elle est présentée de façon attrayante, lorsqu'elle privilégie le concret, lorsqu'une large place est faite à l'expérience, la Chimie plaît aux élèves.

La visite de centres de recherches ou d'unités de production, l'organisation conjointe de stages ou de séminaires, le suivi en commun des stages des étudiants en entreprises témoignent des excellentes relations qui existent aujourd'hui entre enseignants et professionnels de la Chimie.

Sur le troisième point, auquel nous sommes bien sûr très attachés, les progrès sont moins nets. Cependant, nous devons reconnaître que la mise en place de nouvelles épreuves au baccalauréat en 1990 n'aurait pas pu être possible sans l'expérience des Olympiades.

L'évolution d'un enseignement ne se décrète pas, elle résulte du travail, toujours renouvelé, de "pionniers" qui acceptent d'expérimenter de nouvelles méthodes, de nouvelles approches, de nouveaux contenus. En ce sens, tous ceux qui ont créé les Olympiades sont des "pionniers" et ce document est leur œuvre. A l'Union des Physiciens, nous espérons qu'il servira d'exemple pour aller plus loin, pour intéresser toujours plus et mieux nos élèves, pour en attirer un plus grand nombre vers des carrières scientifiques. Notre conviction est si grande aujourd'hui que nombre d'entre nous participent à l'heure actuelle à la mise en place d'Olympiades de la Physique qui s'inspireront de leurs aînées.

ANDRÉ DURUPHTY

Président de l'Union des Physiciens

INTRODUCTION

UN PROJET COOPÉRATIF

Il y a cinq ans, quelques chimistes proposaient aux autres, enseignants, techniciens, industriels, chercheurs, et aux élèves des classes terminales, un grand remue-ménages : pour entretenir la capacité d'innovation de la chimie, il fallait en renouveler l'enseignement par une redécouverte de ses spécificités.

Monsieur Barbouteau, pour la Société Nationale Elf-Aquitaine, Monsieur Montel pour le Comité National de la Chimie, Monsieur Foulon, pour l'Union des Physiciens, Messieurs Hébert et Burie, pour l'Inspection Générale de l'Éducation Nationale, surent mobiliser les institutions et le projet devint réalité avec la contribution de nombreux collègues des enseignements secondaire et supérieur.

L'Union des Industries Chimiques a pris le relais de la S.N.E.A. et du Comité National de la Chimie en prenant à son compte la structure de gestion et de dialogue permanent, sous l'autorité d'un Comité de Coordination créé dès l'origine et présidé par Monsieur Montel. Cette structure de gestion est animée maintenant par Messieurs Parenteau et Bétencourt. Sous la responsabilité du Comité de Coordination, relayé par un délégué et un animateur régionaux dotés d'une large autonomie, se mirent en place dans chaque académie des équipes bénévoles de professeurs et de préparateurs. Délégué et animateur ont eu la charge d'organiser des centres de préparation et des concours régionaux, en relation avec les Autorités Académiques, les Entreprises et les Établissements régionaux, et avec l'aide de correspondants industriels installés par les Syndicats régionaux de la chimie sous l'impulsion de l'U.I.C.

UNE COMPÉTITION PACIFIQUE

L'enjeu final fut un concours national. On date de 776 avant J.C. les jeux de la première Olympiade. Ils ont transmis un idéal : celui de l'homme libre qui entre en compétition pacifique avec ses semblables, dépouillé de tout "habillage", selon des règles identiques pour tous, ... avec pour toute récompense une couronne d'olivier assortie de l'admiration de ses concitoyens. Certes les lauréats des Olympiades Nationales de la Chimie sont généralement mieux pourvus. Cependant, ils ne sont qu'un petit nombre, et l'intérêt de ces Olympiades ne tient pas qu'aux prix qu'on peut y gagner. Leur succès démontre que la "paix" et "l'estime", le sentiment de se mouvoir dans un environnement chimique maîtrisé, restent, pour les élèves comme pour les professeurs, des valeurs.

QUELLE CHIMIE SOUHAITONS-NOUS PROMOUVOIR ?

Le consensus s'est fait sur les points suivants : la chimie est expérimentale, et quotidienne, elle anime une industrie dynamique en permanente évolution ; par ses concepts, ses méthodes, ses matériaux, elle est l'indispensable support d'autres sciences et d'autres activités de production : en ce sens, on peut dire qu'elle est "centrale" ; la chimie se veut au service de l'homme, elle a des solutions techniques pour répondre aux questions nouvelles qu'il se pose au sujet de son environnement ; il est nécessaire de développer les échanges de la chimie avec la biologie, l'histoire, l'économie, la réglementation. Notre projet est de proposer quelques éléments de réponse aux interrogations touchant à la chimie que les élèves rencontrent à table, dans l'armoire à pharmacie ou dans la cuisine, au super-marché et dans les journaux. Nous avons entendu leur question : "la chimie qu'on enseigne au lycée, à quoi ça sert ?", et nous cherchons à transmettre une culture pour mieux gérer notre héritage chimique.

UNE RECHERCHE À PARTAGER

Se sont retrouvés à travailler ensemble des professeurs et des élèves d'établissements différents et de filières de formation différentes. Un dialogue est né entre les milieux éducatifs et les milieux professionnels.

Ces échanges ont permis de construire un corpus d'exercices pratiques et de questions pour la classe qu'il convenait de mieux partager.

C'est l'objectif de ce recueil ; nous aimerions qu'il soit reçu comme le témoin d'un mouvement, d'une recherche en commun et d'une expérimentation à poursuivre. Ce n'est ni un bilan, ni un modèle.

Puisant dans les sujets des concours régionaux et nationaux, et nous limitant à eux bien qu'ils ne représentent pas plus du vingtième des travaux réalisés, nous avons pris la responsabilité de vous proposer un choix ; nous espérons qu'il est un reflet fidèle de ce que tous les acteurs des Olympiades Nationales de la Chimie ont, ensemble, élaboré. Les textes ont été regroupés par thèmes.

UN SOUCI DE DIALOGUE

Une certaine hétérogénéité de présentation a été conservée. Elle témoigne, au sein du groupe de travail, de différences de sensibilité et, au-delà, du pluralisme d'expression dont nous pensons qu'il fait la richesse de notre enseignement scientifique.

Volontairement, nous n'avons pas systématiquement "corrigé" les textes qui nous étaient parvenus. A côté des noms fixés par les règles de la nomenclature arrêtée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, nous avons, par exemple, conservé des noms et des unités anciens, et des noms d'usage plus courants, plus connus, ou plus faciles à placer dans la langue commune. En effet, les élèves doivent savoir "traduire" un texte, une étiquette ou un catalogue destinés à d'autres professions ; ils doivent pouvoir échanger des informations avec des interlocuteurs dont le principal souci n'est pas la chimie mais le bon usage de ses produits. Naturellement, ceci n'est pas à prendre comme une invitation à ignorer ces règles ou à manquer de rigueur. C'est aussi par son langage codé et précis que la chimie progresse. Nous avons souhaité transmettre un souci de dialogue.

QUE PROPOSONS-NOUS ?

Les chemins de cette redécouverte ont emprunté trois formes :

- des questionnaires,
- des études de protocoles expérimentaux,
- des propositions de manipulations.

Les questionnaires ne sont pas des recueils de problèmes : les questions sont courtes, les calculs sont rares ; ils visent plus à éveiller l'interrogation des élèves, l'attention, la curiosité, à susciter des recherches et des mises à jour, qu'à fournir des réponses exhaustives et définitives.

Guider les élèves dans la lecture critique d'un mode opératoire nous a semblé un bon exercice pour s'entraîner à prendre du recul par rapport à une "recette qui marche". C'est un bon exercice pour susciter de leur part des initiatives raisonnées.

Enfin, il y a en chimie à acquérir un savoir-faire ; pour devenir plus prudent, plus habile, plus sûr, il faut avoir appris par l'imitation les gestes utiles. Il y a en chimie une part "d'analyse sensorielle" qui ne s'apprend que par la fréquentation du laboratoire.

Nous souhaitons que ce recueil contribue à faire mieux connaître et à développer l'expérience qui se poursuit, nous souhaitons que la démarche proposée contribue à éveiller chez le plus grand nombre d'élèves de nos établissements le vif intérêt manifesté par les participants des cinq années passées.

Pour le groupe de travail :

Madame J. FOURNIER

Ont participé à l'élaboration de ce recueil :

- Mme F. BLANCHARD, professeur de chaire supérieure au lycée Camille Guérin, Poitiers
- M. A. BÉTENCOURT, coordinateur des Olympiades, U.I.C., Roussel Uclaf
- M. M. BURIE, inspecteur général de l'Éducation Nationale
- M. J.-P. FOULON, professeur de chaire supérieure au lycée Henri IV, Paris
- Mme J. FOURNIER, professeur à l'université d'Angers
- M. D. HATAT, Syndicat des producteurs de matières plastiques

SOMMAIRE

CHAPITRE I	LES BOISSONS GAZEUSES	3
CHAPITRE II	LES VINS ET LE PUNCH	13
CHAPITRE III	L'EAU.....	27
CHAPITRE IV	LE LAIT	61
CHAPITRE V	LES ARÔMES, LES HUILES ET LES PEINTURES	69
CHAPITRE VI	LE MÉDICAMENT : L'ASPIRINE	83
CHAPITRE VII	LA CHIMIE D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE	105
CHAPITRE VIII	LA CHIMIE D'INTÉRÊT AGRICOLE.....	125
CHAPITRE IX	LES PRODUITS MÉNAGERS	155
CHAPITRE X	LE FEU, LA SÉCURITÉ.....	163
CHAPITRE XI	LA PHOTOGRAPHIE	169
CHAPITRE XII	INTERMÉDIAIRES DE SYNTHÈSE EN CHIMIE FINE ORGANIQUE .	175
CHAPITRE XIII	CHIMIE INDUSTRIELLE ET APPLIQUÉE.....	187

CHAPITRE I

THEME PORTANT SUR LES BOISSONS GAZEUSES

On trouvera ici :

- Le dosage de l'acide phosphorique contenu dans le coca-cola.
- L'extraction de la caféine du coca-cola.
- Le dosage de l'acide citrique dans la limonade.

I — INTERET :

Utiliser des produits courants de consommation alimentaire, appliquer à ces produits des méthodes d'analyse apprises à l'école, se familiariser avec des opérations simples de chimie organique.

1.1. Index thématique :

Dosages acide-base (II et IV), extraction, recristallisation (III)

1.2. Références :

Olympiades Lyon 1986 et Poitiers 1987.

Consulter aussi *Food additives*, R.J. Taylor, J. Wiley and Sons, 1980.

1.3. Utilisation :

Niveau des classes terminales. Les sujets sont difficiles pour les élèves de C et D, car les polyacides ne figurent pas aux programmes de ces classes. Le coût est faible.

II — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONTENU DANS LE COCA-COLA

2.1. Matériel et produits

Matériel habituel de dosage : burette de 50 cm³, pipette de 25 ou 20 cm³, erlenmeyer, béchers, pHmètre, fiole jaugée de 100 cm³.

Eventuellement, ballon équipé d'un réfrigérant (montage à reflux) ou fiole à vide et trompe à eau.

Solution de soude à 0,02 mol l⁻¹.

Coca-cola en boîte ou en bouteille plastique.

Acide phosphorique : prendre 4,5 cm³ d'acide à 85 % (masse molaire : 98 g mol⁻¹, densité 1,7) pour un litre de solution, puis diluer 10 fois.

2.2. Action d'une solution de soude (ou de potasse) sur le coca-cola

1 Il faut au préalable éliminer le dioxyde de carbone : porter à ébullition en présence de quelques grains de pierre ponce, pendant 20 minutes, à l'air libre, ou dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, ou dans une fiole à vide reliée à une trompe à eau et placée dans un cristalliseur contenant de l'eau tiède 100,0 cm³ (exactement mesurés) de coca-cola. Laisser refroidir avant de transvaser dans la fiole jaugée. Compléter au volume initial avec de l'eau distillée.

2 On utilisera une solution de soude (ou de potasse) 0,020 mol. l⁻¹ pour doser $v_A = 25$ cm³ de solution acide.

Ce volume permet en effet, en opérant dans un bécher de forme haute, d'éviter l'addition d'eau distillée pour immerger suffisamment les électrodes, sinon on notera avec précision le volume d'eau ajoutée.

On tracera la courbe pH = f(v) (courbe I, figure 1). En étudiant attentivement cette courbe, on remarque que :

— la seconde équivalence est moins marquée que la première, v_{e2} est donc plus difficile à déterminer avec précision que v_{e1}

— et $\frac{v_{e2}}{v_{e1}} > 2$

On trouve, sur la courbe I, $v_{e1} = 7,0$ cm³ et $v_{e2} \approx 16$ cm³.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer le fait que $\frac{v_{e2}}{v_{e1}} > 2$

Ce peut-être la présence dans le coca-cola d'autres acides que l'acide phosphorique : lesquels et

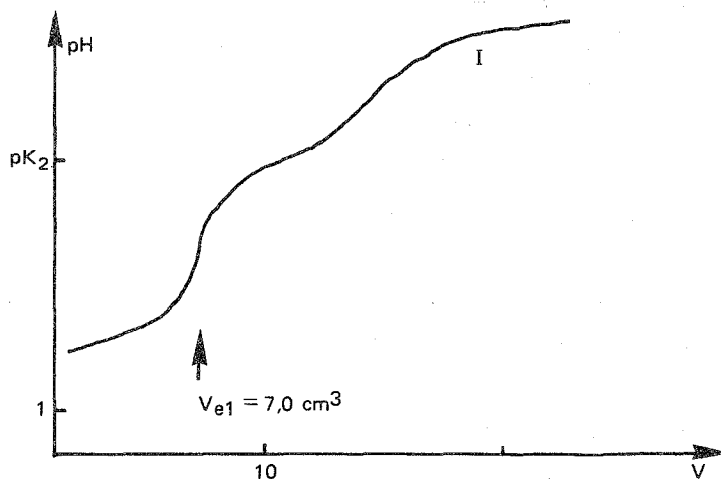


Figure 1
25 ml de coca "dégazé" (en boîte) + soude à 2.10^{-2} mol.l⁻¹

comment leur présence modifie-t-elle la courbe de titrage pHmétrique de l'acide phosphorique ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de disposer de cette dernière.

2.3. Dosage d'une solution d'acide phosphorique

On opère dans les mêmes conditions qu'avec le coca-cola, en ajoutant éventuellement la même quantité d'eau (pour pouvoir comparer les 2 courbes) : on obtient la courbe II (figure 2).

On constate là aussi que $\frac{V_{e2}}{V_{e1}} > 2$

(la concentration de l'acide a été choisie de telle façon que le volume de solution de soude nécessaire pour obtenir la première équivalence soit du même ordre de grandeur que dans le cas du coca-cola.

La concentration en acide phosphorique peut varier selon l'origine du coca-cola, les résultats que nous donnons ne constituent donc qu'une indication).

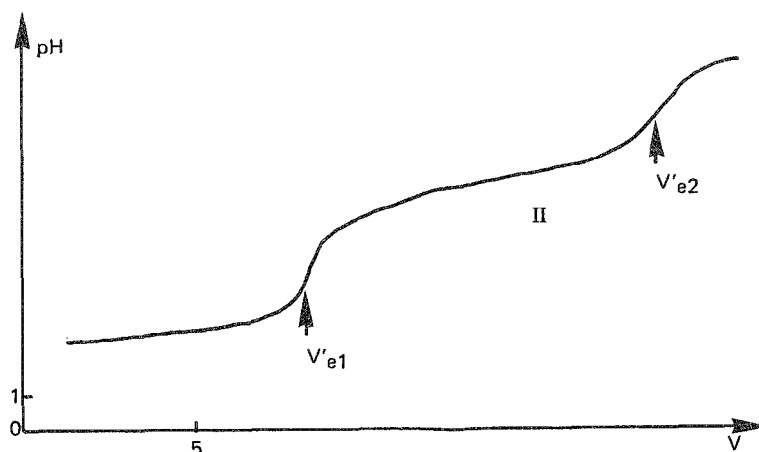


Figure 2

25 cm³ H₃PO₄ (c') + soude à 0,02 mole.l⁻¹

2.4. Utilisation des courbes obtenues pour le dosage

- 1 Calculer la concentration c' de la solution d'acide phosphorique à partir
 - des renseignements fournis sur la préparation de la solution,
 - de v'e1 et de v'e2.

Conclure.

$$c' = \frac{4,5 \times 1,7 \times 85}{100 \times 98 \times 10} = 6,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Nous trouvons sur la courbe II :

$$v'_{e1} = 8,2 \text{ cm}^3 \text{ et } v'_{e2} \approx 18,2 \text{ cm}^3.$$

Le calcul de c' à partir de

$$v'_{e1} = 8,2 \text{ cm}^3 \text{ donne}$$

$$\text{avec } 25c' = 0,02 v'_{e1}$$

$$c' = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1},$$

ce qui est en accord avec la valeur attendue

$$\text{A partir de } v_{e2} \approx 18,2 \text{ cm}^3,$$

$$\text{avec } 2,25 c' = 0,02 v'_{e2}$$

On trouve $c' \approx 7,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui ne correspond pas à la solution préparée ; v_{e2} ne peut être utilisé pour déterminer c'.

Une explication possible de l'écart qui existe entre 2 v'e1 et v'e2 est la carbonatation de la solution titrée de soude, comme le montre le titrage simulé d'acide phosphorique à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 3).

- par de la soude à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- puis par une solution contenant $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ de soude et $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions carbonate.

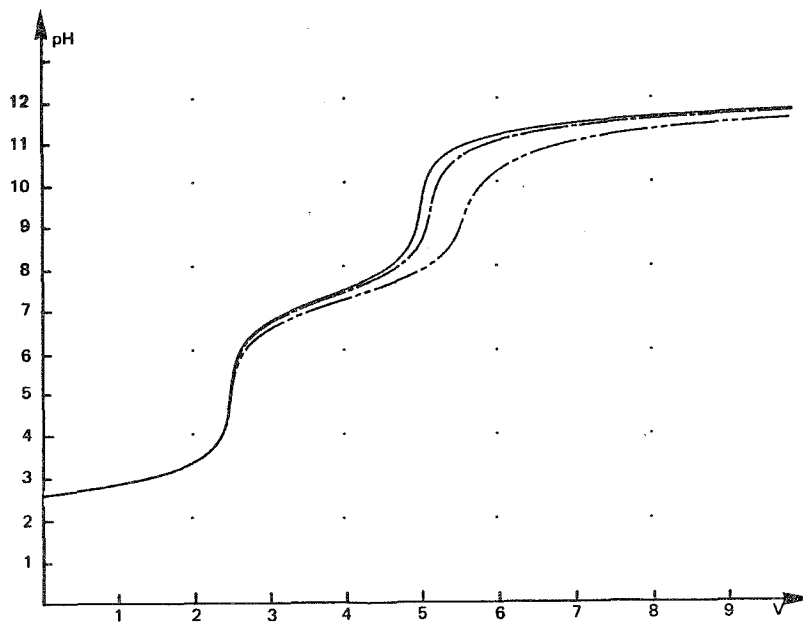


Figure 3

10 cm³ H₃PO₄ à 0,005 mol.l⁻¹ titré par la soude à :

0,02 mol.l⁻¹ (—)

0,016 mol.l⁻¹ + CO₃²⁻ à 0,002 mol.l⁻¹ (---)

0,019 mol.l⁻¹ + CO₃²⁻ à 0,0005 mol.l⁻¹ (-.-)

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel *Simultit* (Roche)

- 2 Sur la courbe 1, on déduira la concentration c de l'acide phosphorique. Partira-t-on de v_{e1} ou de v_{e2} ?

Evidemment de v_{e1}

Avec $25\ c = 0,02\ v_{e1}$ et $v_{e1} = 7,0\ \text{cm}^3$ il vient $c = 5,6 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.l}^{-1}$.

2.5. Essai d'explication de l'allure des courbes

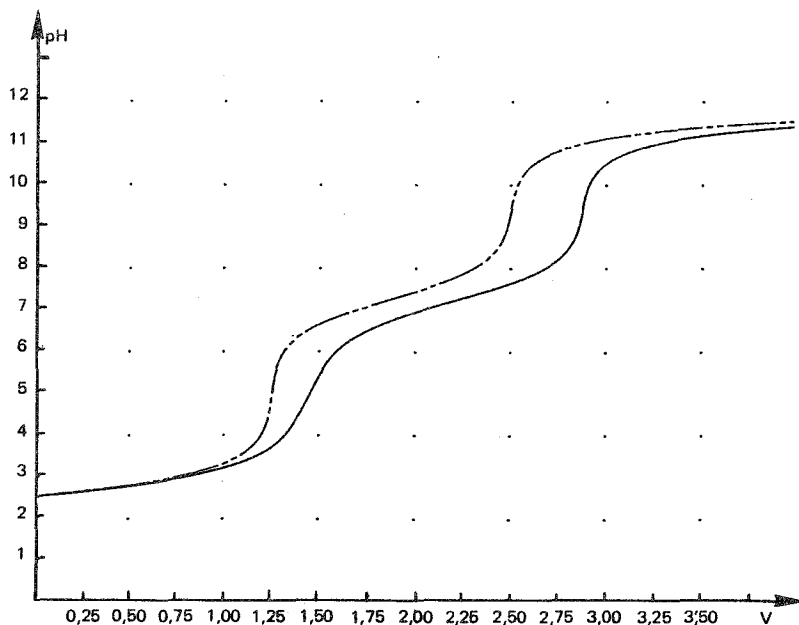


Figure 4

- $50\ \text{cm}^3\ \text{H}_3\text{PO}_4$ à $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.l}^{-1}$ titré par NaOH à $2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol.l}^{-1}$ (— . .)
 — $50\ \text{cm}^3\ \text{H}_3\text{PO}_4$ à $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.l}^{-1}$ + acide citrique à $5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol.l}^{-1}$ titré par NaOH à $2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol.l}^{-1}$ (—)

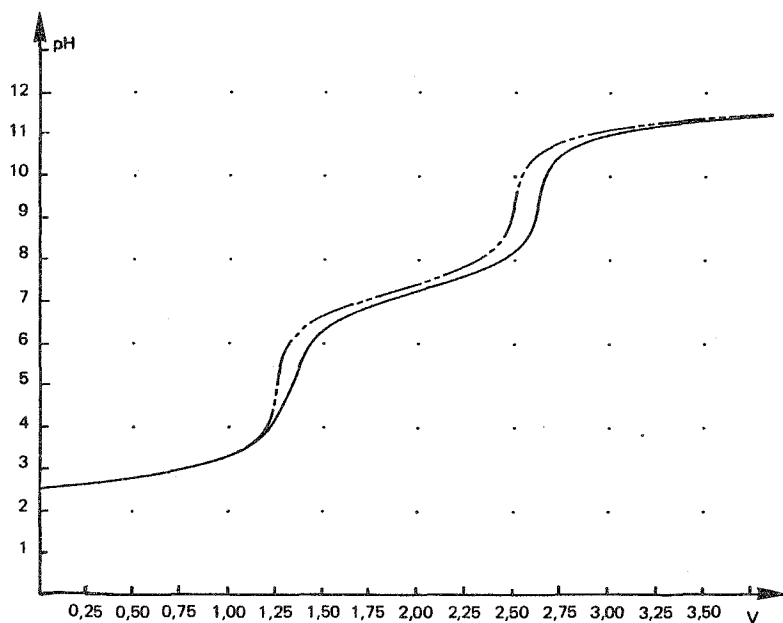


Figure 5

- $50\ \text{cm}^3$ d'acide phosphorique à $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.l}^{-1}$ titré par de la soude à $2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol.l}^{-1}$ (— . .)
 — $50\ \text{cm}^3$ d'acide phosphorique à $5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.l}^{-1}$ + acide benzoïque à $5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol.l}^{-1}$ titré par de la soude à $2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol.l}^{-1}$ (—)

- 4 La présence résiduelle de dioxyde de carbone.

L'écart entre $2\ v_{e1}$ et v_{e2} est plus grand dans le cas du coca-cola que dans celui de l'acide phosphorique seul : la carbonatation de la soude n'explique pas tout. On peut envisager :

- 1 La présence d'acide benzoïque ϕCOOH , suggérée par les indications figurant sur les boîtes de coca-cola "light",

- 2 La présence d'acide citrique, présent dans de nombreuses boissons gazeuses.

L'analogie des courbes de titrage de l'acide phosphorique et du coca-cola, au moins jusqu'à v_{e1} , et les modifications considérables apportées au voisinage de la première équivalence par la présence, même en petite quantité, d'acide benzoïque ou citrique (figures 4 et 5), nous ont paru suffisamment importantes pour que nous puissions admettre que le coca-cola ne pouvait contenir qu'une quantité négligeable de ces acides.

- 3 La présence dans le coca-cola non pas d'acide phosphorique, mais d'un mélange acide phosphorique - dihydrogénophosphate, qui pourrait être confirmée par un dosage colorimétrique du phosphore total.

Remarque : L'acide phosphorique contenu dans le coca-cola "light" ne peut être dosé, car l'acide citrique simultanément présent (sa présence est signalée sur l'emballage, ainsi d'ailleurs que celle de benzoate de sodium) modifie considérablement, évidemment, l'allure de la courbe de titrage (figure 6).

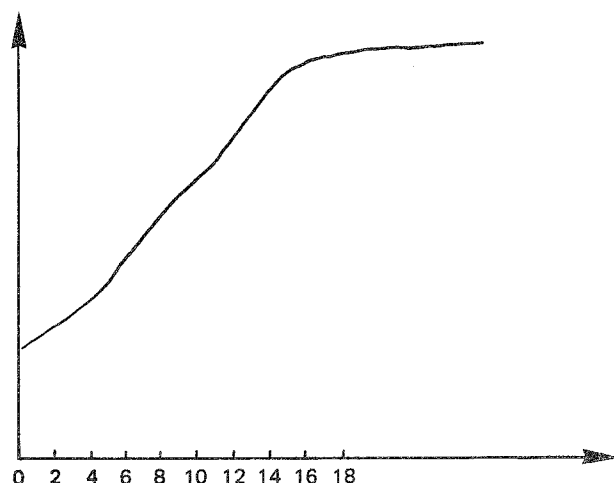


Figure 6
Coca-cola "light" 1988
25 ml dégazés + soude 0,02 mol.l⁻¹

2.6. Quelques réflexions sur la composition du coca-cola : les additifs alimentaires

L'acide phosphorique est introduit dans le coca-cola sous le nom de E 338. Nous citerons d'autres additifs : E 339, E 340 et E 341 sont les phosphates de sodium, de potassium et de calcium.

Parmi les colorants, citons

- E 150 caramel (vins, confiserie)
- E 102 tartrazine (biscuiterie)
- E 123 amarante (confiserie)
- E 142 vert acide brillant BS (légumes verts)
- E 171 dioxyde de titane (décoration extérieure des pâtisseries)
- E 211 benzoate de sodium
- E 330 acide citrique antioxydant (boissons gazeuses)
- E 250, E 251, E 252 nitrite et nitrate de sodium, nitrate de potassium, chargés de retenir l'eau (charcuterie).

E 460 à E 466 dérivés de la cellulose, utilisés comme ballast dans l'alimentation diététique.

Pour plus d'informations, voir la circulaire du 6 août 1979 relative à la nomenclature des additifs alimentaires (J.O. du 6 septembre 1979).

III — EXTRACTION DE LA CAFEINE DU COCA-COLA

3.1. Matériels et produits

Les produits ne sont pas onéreux (250 ou 125 cm³ de coca-cola, carbonate de sodium, dichlorométhane, éther de pétrole 35-60 ou 40-55).

Mais s'il est possible de se passer d'un banc Köfler en éliminant la détermination de la température de fusion de cristaux, il est nécessaire de posséder

- des ampoules à décanter (500 ou 250 cm³ en fonction de la quantité de coca-cola utilisée),
- du matériel de filtration sous vide
- des ballons (de 250 ou 100 cm³), des chauffe-ballons et des réfrigérants pour la distillation (la colonne à distiller est inutile).

3.2. Présentation

Le coca-cola est une boisson gazeuse (soda) fabriquée pour la première fois en 1886 à Atlanta (USA). La "Coca-Coca Company" a été fondée en 1892.

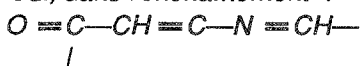
Il contient entre autres du dioxyde de carbone dissous, de l'acide phosphorique, des extraits de feuilles de coca "décocaïnisées" et de noix de cola : cette dernière contient de la caféine, stimulant cardiaque, diurétique, contenue aussi dans de nombreux médicaments.

Sa formule semi-développée est présentée ci-contre.

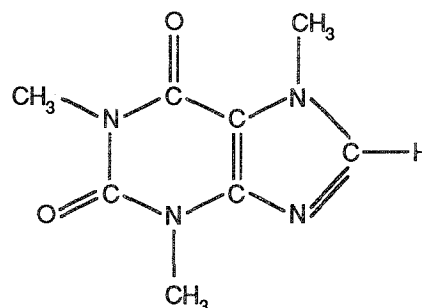
On reconnaît dans cette molécule deux cycles accolés qui constituent le motif de la purine.

La molécule possède-t-elle des doubles liaisons conjuguées ? Si oui lesquelles ?

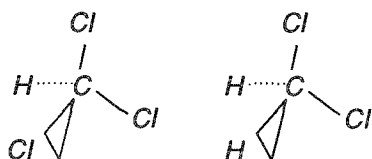
Oui, dans l'enchaînement :



Il s'agit d'un système aromatique.



Elle a été extraite du café par Runge en 1820. On la retire également du thé. C'est un solide cristallisé en aiguilles soyeuses, de saveur amère, qui fond à 237°C. Peu soluble dans l'eau à température ordinaire (2,2 g/100 cm³), elle se dissout mieux dans l'eau chaude et surtout dans le trichlorométhane (chloroforme) et le dichlorométhane en milieu basique. Représenter les molécules de ces solvants dans l'espace.



3.3 Extraction de la caféine du coca-cola :

A 250 (ou 125) cm³ de coca-cola introduits dans un grand bécher, on ajoute une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à ce que le pH devienne égal à 9 environ.

Quelle est la formule du carbonate de sodium ? le pKa du couple HCO₃⁻/CO₃²⁻ est 10,3 : quelle est l'équation de la réaction qui permet d'atteindre le pH désiré ?



On ajoute 100 (ou 50) cm³ (mesurés avec une éprouvette à pied) de dichlorométhane - densité : 1,25, température d'ébullition sous la pression atmosphérique : 83°C.

Le contenu du bécher est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, puis transféré dans une ampoule à décanter. Agiter doucement l'ampoule à la main. Il faut ouvrir de temps en temps le robinet pour égaliser les pressions intérieure et extérieure : quel est le composé responsable de la surpression qui apparaît dans l'ampoule ?



L'ampoule est ensuite placée sur son support : elle contient deux liquides non miscibles, de densités respectives 1,02 et 1,26. Quelle est la phase susceptible de contenir la caféine ?

La phase organique, située dans la partie inférieure de l'ampoule.

Après la décantation qui est lente (10 à 15 min), cette phase est recueillie dans un erlenmeyer, dans lequel on introduit une ou deux spatules de cristaux de sulfate de sodium ou de magnésium : quel est leur rôle ?

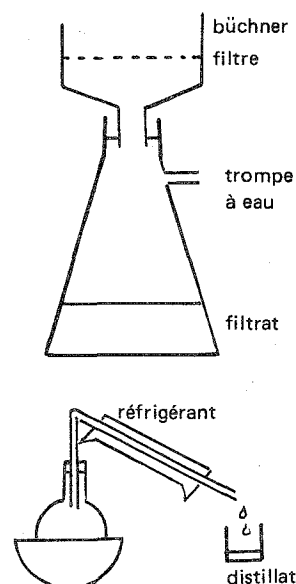
Desséchant

3.4 Cristallisation :

On bouche l'erlenmeyer, agite son contenu, laisse décanter, filtre sur büchner, à l'aide d'une fiole à filtration reliée à la trompe à eau, sans entraîner le sulfate de sodium, qu'on pourra ensuite laver avec un peu de dichlorométhane.

Le filtrat est transvasé dans un ballon de 250 (ou 100) cm³. On distille (avec 2 ou 3 grains de pierre ponce) le dichlorométhane en chauffant au chauffe-ballon, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques cm³ de liquide dans le ballon : ce résidu est versé dans un petit récipient, où il se solidifie par refroidissement.

On peut aussi chasser le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après avoir prélevé quelques cristaux de caféine "brute", on dissout le reste dans le minimum de toluène (v ≤ 5 (ou 2,5) cm³) tiédi au bain-marie. Quelle est la



formule du toluène ? Que savez-vous de la géométrie de la molécule ?



Après refroidissement, on ajoute 10 (ou 5) cm³ d'éther de pétrole : des cristaux de caféine réapparaissent, qu'on filtre et sèche entre deux feuilles de papier filtre. Les températures de fusion de la caféine brute (≤ 100 mg) et de la caféine recristallisée sont déterminées au banc Köfler.

Expérimentalement, on trouve environ 220°C pour la caféine recristallisée, moins pour la caféine brute.

Quel pourrait être l'intérêt d'une seconde recristallisation ?

Vérifier par la constance de t_f , que la première a été efficace.

IV — LA LIMONADE :

4.1 Matériel et produits :

Le matériel est celui d'un dosage pHmétrique classique, avec éventuellement fiole à vide et trompe à eau. Limonade.

Solution titrée de soude à 0,100 mol.l⁻¹.

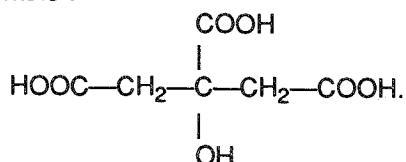
Acide citrique.

4.2 But de la manipulation :

D'une part, le coca-cola est réputé contenir de l'acide phosphorique H₃PO₄. Cependant, pour expliquer l'allure de la courbe de titrage, on peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit d'un mélange acide phosphorique-ion dihydrogénophosphate.

D'autre part, l'étiquette collée sur les bouteilles de limonade indique qu'elle contient de l'acide citrique.

Il sera considéré comme un triacide (pK_a 3,1 - 4,8 - 6,4) que l'on notera par la suite H₃A, et dont voici la formule :



Il cristallise avec une molécule d'eau.

Par analogie avec le coca-cola, nous chercherons à déterminer :

- 1) Si, dans la limonade, l'acide citrique est sous cette forme, ou s'il s'agit du mélange H₃A-H₂A⁻ ;
- 2) La quantité d'acide citrique contenue dans un litre de limonade.

4.3 Mode opératoire et compte rendu :

- 1 Vous disposez dans un erlenmeyer soigneusement bouché d'une certaine quantité de limonade. En agitant le moins possible le liquide, déterminer le pH, que vous noterez pH_{limonade}.

$$pH_{\text{limonade}} \approx 2,7$$

- 2.a) A quel composé B attribuez-vous le dégagement gazeux observé ?

Dioxyde de carbone

- 2.b) Proposez une méthode pour identifier B en indiquant le montage expérimental nécessaire, et en écrivant la réaction qui se produit.

Pour identifier B : barbotage du gaz dans de l'eau de chaux (et surtout pas eau de chaux dans la limonade).



- 2.c) A quelle(s) réaction(s) équilibrée(s) B donne-t-il lieu dans l'eau ?



- 2.d) Cet(ces) équilibre(s) est (sont)-il(s) plus avancé(s), moins avancé(s), également avancé(s) dans la limonade par rapport à ce qu'ils seraient dans l'eau pure ? Pourquoi ?

Réaction moins avancée dans la limonade que dans de l'eau car le milieu acide fait régresser les équilibres ci-dessus.

- 2.e) Dans le but de ne pas avoir à tenir compte de l'influence éventuelle de B par la suite, on met la limonade dans une fiole à vide. B est progressivement éliminé (en 15 minutes environ).

Connaissez-vous une autre méthode physique permettant d'éliminer B ?

Autre méthode physique : chauffage à reflux en présence de pierre ponce.

- 3.a) Quelle masse d'acide citrique pur cristallisé faut-il prélever pour obtenir 100 ml d'une solution à 0,05 mole d'acide par litre.

Vous communiquerez le résultat de votre calcul à l'examineur avant d'effectuer la pesée et de préparer la solution.

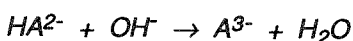
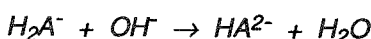
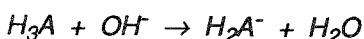
1,05 g.

- 3.b) Quel volume d'une solution de soude à 0,100 mol.l⁻¹ faut-il verser dans 20 cm³ de la solution d'acide citrique pour atteindre le troisième point équivalent ?

Vous communiquerez le résultat de votre calcul à l'examineur avant de poursuivre.

v = 30 cm³

Ecrire les réactions qui ont lieu (en utilisant la formule H₃A pour l'acide).



Quelle est la formule semi-développée de l'ion citrate ?

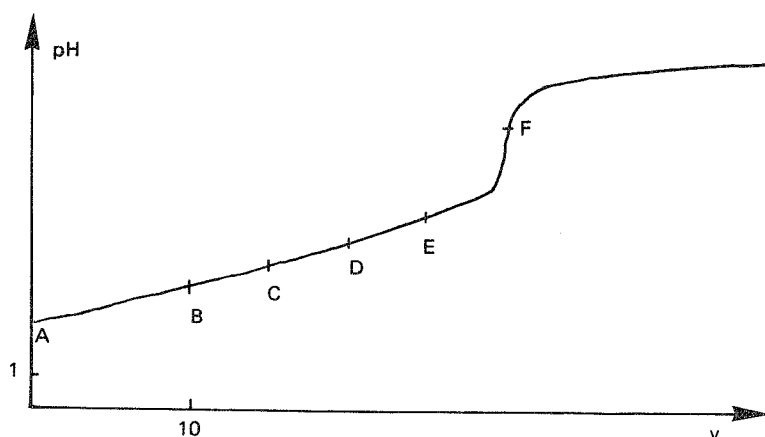
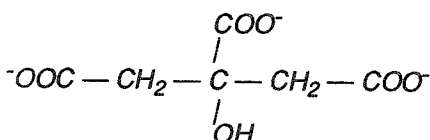


Figure 1

20 cm³ d'acide citrique à 0,05 mol.l⁻¹ + soude à 0,100 mol.l⁻¹

- 4 Doser à l'aide d'un pHmètre 20cm³ de solution, tracer la courbe pH = f(v), v étant le volume de solution de soude à 0,100 mol.l⁻¹ versé.

Voir figure 1.

Soit v' le volume auquel on observe un saut de pH :

v' = 30 cm³

Noter les pH pour les volumes :

0 pH_A (point A) = (2,7)

v'/3 pH_B (point B) = (3,9)

v'/2 pH_C (point C) = (4,6)

2v'/3 pH_D (point D) = (5,3)

5v'/6 pH_E (point E) = (6,1)

v' pH_F (point F) ≈ (9,0)

en faisant nettement apparaître sur la courbe de titrage que vous avez obtenue les points A, B, C, D, E, F et leurs coordonnées.

Que représentent pH_C et pH_E ?

pH_C représente pK₂.

pH_E représente pK₃, ce qui est confirmé par la simulation jointe (figure 2).

Quelles sont les espèces majoritaires (concentration supérieure à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$) aux points B, C, D, E, F ?

B : H_2A^+ ; C : H_2A^+ et HA^{2-}

D : HA^{2-} ; E : HA^{2-} et A^{3-} ; F : A^{3-} .

5. Prélever 50 cm^3 de limonade dégazée. Tracer la courbe $\text{pH}=f(v)$, en utilisant la même solution de soude.

Voir figure 3.

Les volumes indiqués correspondent à la limonade que nous avons dosée : des limonades de marques différentes peuvent contenir des quantités sensiblement différentes d'acide citrique.

Soit v'' le volume auquel on observe un saut de pH.

$$v'' \approx 11,7 \text{ cm}^3$$

Noter les volumes $v_{C'}$ et $v_{E'}$ pour lesquels les pH sont respectivement $\text{pH}_{C'}$ et $\text{pH}_{E'}$, faites apparaître soigneusement sur la courbe ces points C' et E' ainsi que leurs coordonnées.

$$v_{C'} \approx 6,0 \text{ cm}^3 \quad v_{E'} \approx 9,9 \text{ cm}^3$$

Comparez $(v_{E'} - v_{C'})$ à v'' .

$$(v_{E'} - v_{C'}) \approx 3,9 \text{ cm}^3 \text{ soit } \approx v''/3.$$

En déduire l'abscisse v_{e2} de la seconde équivalence, puis l'abscisse v_{e1} de la première équivalence.

v_{e2} = en principe au milieu de C'E', soit $(v_{E'} + v_{C'})/2$ ($\approx 7,95 \text{ cm}^3$).

v_{e1} = en principe tel que $(v_{E'} - v_{C'}) = v_{e2} - v_{e1}$ ($\approx 3,9 \text{ cm}^3$).

Pouvez-vous conclure quant à l'état dans lequel se trouve l'acide citrique dans la limonade : s'agit-il d'acide citrique ? S'agit-il d'un mélange d'acide citrique et de sa base conjuguée ?

Conclusion : l'acide citrique est seul.

Montrer que la concentration c en acide citrique peut se calculer par la relation $c = \frac{v''}{1500}$ relation dans laquelle c représente la concentration cherchée, en mol.l^{-1} , et v le volume de la prise d'essai, en cm^3 .

$$50 c \times 3 = v'' \times 0,100 \text{ d'où } c = \frac{v''}{1500}$$

Calculer c .

$$c = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Comparer le pH initial ($\text{pH}_{\text{limonade dégazée}}$) à $\text{pH}_{\text{limonade}}$ mesuré en début de manipulation et commenter.

Les pH sont identiques. En présence d'acide citrique, l'acide carbonique (beaucoup plus faible) n'est pratiquement pas dissocié.

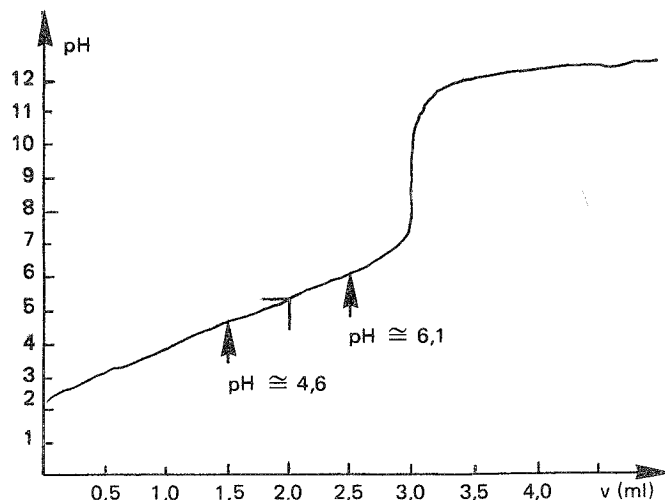


Figure 2

Titration de $20,00 \text{ ml}$ d'acide citrique à $0,050 \text{ mol.l}^{-1}$
par $\text{NaOH } 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$
 $\text{pK} = 3,1 - 4,6 - 6,1$

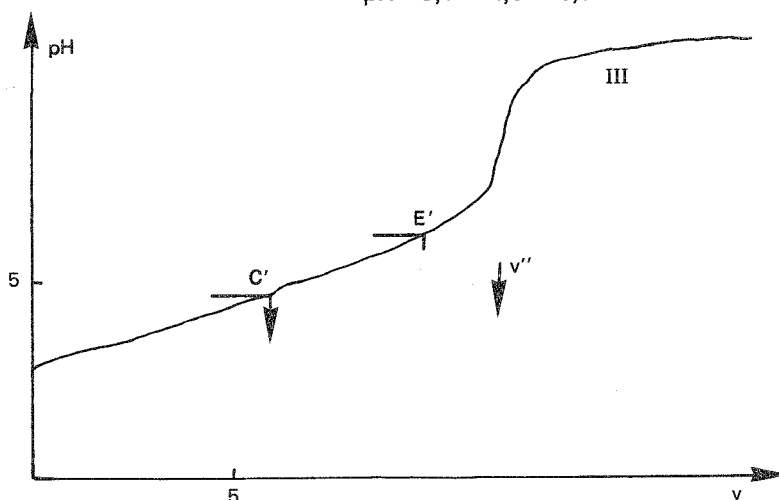


Figure 3

50 cm^3 limonade + soude ($0,100 \text{ mol.l}^{-1}$)

CHAPITRE II

THEME PORTANT SUR LES VINS ET LE PUNCH

On trouvera ici :

- Une manipulation et un protocole concernant "les vins"
- Une manipulation concernant l'analyse d'un "punch" avec un protocole intégré.
- Les vins et les alcools

PREMIERE PARTIE
ACIDITÉ DU VIN : PROTOCOLE ET MANIPULATION

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Clermont-Ferrand (1985) — Limoges (1985) — Paris (1987).

I.2. Index thématique :

Acido-basicité (classe : terminale) — Précipitation (classe : terminale F6) — Oxydo-réduction (classe : première).

I.3. Intérêt :

Bonne lecture d'un protocole opératoire et dosages pH-métriques et volumétriques d'intérêt pratique.

I.4. Matériel :

Volumétrie et pH-métrie classique.

II — ANALYSE D'UN VIN (PROTOCOLE)

Pour connaître les différentes caractéristiques ou éventuellement rechercher les fraudes possibles, on peut réaliser les opérations suivantes

- Détermination de l'acidité totale
- Détermination du degré alcoolique
- Dosage du fer, des chlorures, de l'azote ammoniacal, des sulfates, de l'acide tartrique, des aldéhydes, etc.

Nous vous proposons l'étude de quelques-unes d'entre elles.

II.1 Dosage de l'éthanol

Sur l'étiquette d'une bouteille de vin on lit : 12 % en volume. Que signifie cette indication ?

12 cm³ d'alcool (pur) dans 100 cm³ de solution.

Aux fins de vérification, on procède au dosage suivant :

- 1 On distille 10 cm³ du vin de cette bouteille. Le distillat est recueilli dans une fiole jaugée de 100 cm³ que l'on complète avec de l'eau distillée (solution "a").
- 2 On verse dans un bécher 10 cm³ de la solution "a", 20 cm³ d'une solution de dichromate de potassium et 20 cm³ d'acide sulfurique au demi.
- 3 Après 20 min de contact entre les réactifs, on dose l'excès de dichromate de potassium par une solution de sel de Mohr.
- 4 Un témoin (sans alcool) "b" est effectué dans les mêmes conditions.

Résultats expérimentaux :

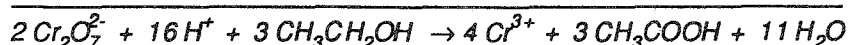
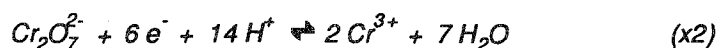
- Il faut verser 15,85 cm³ de la solution de sel de Mohr pour l'essai "a" et 39,6 cm³ pour le témoin "b".
- 1 cm³ de la solution de dichromate de potassium oxyde quantitativement 0,01 cm³ d'éthanol pur.

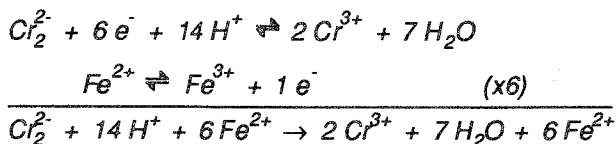
A quel type de réactions appartiennent celles de ce dosage ?

Oxydo-réduction.

Écrire l'équation de la réaction entre :

- l'ion dichromate et l'éthanol,
- l'ion dichromate et l'ion ferreux (sel de Mohr).





L'indication donnée par l'étiquette est-elle rigoureusement exacte ?

Volume essai : $V_2 = 15,85 \text{ cm}^3$ Volume témoin : $V_1 = 39,6 \text{ cm}^3$

$V_1 - V_2 = 39,6 - 15,85 = 23,75 \text{ cm}^3$

20 cm^3 de dichromate $\leftrightarrow 39,6 \text{ cm}^3$ de sel de Mohr.

$x \text{ cm}^3$ (utilisé pour oxyder l'éthanol) $\leftrightarrow 23,75 \text{ cm}^3$ de sel de Mohr.

Soit : $x = 11,99 \text{ cm}^3$, soit 12 cm^3 de dichromate pour oxyder l'éthanol contenu dans 1 cm^3 de vin.

$E = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution de distillat dilué au dixième (10 cm^3 de distillat dans une fiole jaugée de 100 cm^3).

$\rightarrow 1 \text{ cm}^3$ de dichromate $\leftrightarrow 0,01 \text{ cm}^3$ d'éthanol

$\rightarrow 12 \text{ cm}^3$ de dichromate $\leftrightarrow 0,12 \text{ cm}^3$ d'éthanol.

$0,12 \text{ cm}^3$ d'éthanol pour 1 cm^3 de vin $\rightarrow 12 \text{ cm}^3$ pour 100 cm^3 de vin,

soit 12% en volume $\rightarrow$ l'indication donnée par l'étiquette est exacte !

II.2. Dosage des sulfates

Le dosage des sulfates est destiné à déceler le plâtrage des vins. Un vin non plâtré renferme rarement plus de 1 g de sulfate par litre (exprimé en sulfate de potassium K_2SO_4). Plâtrer un vin revient à aviver sa couleur.

Le plâtrage est autorisé à condition que le taux de sulfate ne dépasse pas 2 g par litre et que le vin ainsi traité soit vendu sous la dénomination de "vin plâtré". (1 g et 2 g sont donc des limites légales).

Afin de contrôler un vin douteux, on procède aux tests suivants :

Dans trois tubes à essais, on introduit 10 cm^3 de vin ; on ajoute respectivement dans chaque tube 5 cm^3 , $7,5 \text{ cm}^3$ et 10 cm^3 de solution chlorhydrique de chlorure de baryum étalonée : on agite, on chauffe, on filtre.

Chaque filtrat est réparti en deux tubes :

A (5 cm^3)

A₁ A₂

B ($7,5 \text{ cm}^3$)

B₁ B₂

C (10 cm^3)

C₁ C₂

A l'un des tubes de chaque filtrat (A₁, B₁, C₁), on ajoute quelques gouttes de la solution de chlorure de baryum. On observe l'apparition d'un précipité dans les tubes A₁ et B₁.

Aux autres tubes A₂, B₂, C₂, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On observe un précipité dans le tube C₂.

Sachant que 1 cm^3 de la solution étalonée de chlorure de baryum précipite 2 mg de sulfate de potassium, le vin douteux est-il commercialisable ? Et sous quelles conditions ?

Avec le tube A, on peut précipiter au maximum l'équivalent de $2 \text{ mg} \times 5 = 10 \text{ mg}$ de K_2SO_4 .

Avec le tube B, on peut précipiter au maximum l'équivalent de $2 \text{ mg} \times 7,5 = 15 \text{ mg}$ de K_2SO_4 .

Avec le tube C, on peut précipiter au maximum l'équivalent de $2 \text{ mg} \times 10 = 20 \text{ mg}$ de K_2SO_4 .

Sachant que $E = 10 \text{ cm}^3$ de vin dans chaque tube :

A $\rightarrow 1 \text{ g/l}$ de K_2SO_4 au maximum,

B $\rightarrow 1,5 \text{ g/l}$ de K_2SO_4 au maximum,

C $\rightarrow 2 \text{ g/l}$ de K_2SO_4 au maximum.

Si les filtrats de A₁ et B₁ donnent un précipité avec quelques gouttes de chlorure de baryum, c'est que le vin contient plus de $1,5 \text{ g/l}$ de sulfate.

Seul C₁ donne un précipité avec l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, donc il restait encore des ions Ba^{2+} dans ce tube et, par conséquent, la concentration en sulfate est inférieure à 2 g/l .

Conclusion : le vin est commercialisable ; il doit être vendu sous la dénomination de vin plâtré.

III — DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ D'UN VIN (MANIPULATION)

Le vin contient de nombreux acides organiques (acétique, malique, tartrique, citrique, etc.), en partie à l'état libre et en partie à l'état de base conjuguée ; il contient en outre du dioxyde de carbone et, s'il s'agit de vin blanc, du dioxyde de soufre.

Par convention, la définition légale de l'acidité totale est la somme des acides dosables lorsqu'on amène le vin à $\text{pH} = 7$ par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium étalonnée.
Le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre ne sont pas compris dans cette acidité ; il faut donc les éliminer avant dosage.

III.1. Principe de la détermination

- 1 Élimination du dioxyde de soufre (vin blanc) et du dioxyde de carbone.
Le dioxyde de soufre est éliminé par ébullition sous courant de dioxyde de carbone pour éviter l'oxydation du vin.
Le dioxyde de carbone est éliminé par agitation du vin sous pression réduite à température ambiante (raccorder à la trompe à eau).
- 2 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide sulfurique étalon.
- 3 Dosage par la solution d'hydroxyde de sodium, étalonnée.
Utilisation d'un pHmètre pour ce dosage.
- 4 Résultats : l'acidité totale est exprimée en g/l d'acide choisi conventionnellement :
acide sulfurique $m_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g/l}}$

III.2. Mode opératoire

- 1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide sulfurique à 0,05 mol/l.
Opérer sur $E_1 = 20,0 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide sulfurique. Introduire la solution d'hydroxyde de sodium dans la burette.
Le choix de l'indicateur est laissé à l'initiative de l'élève.
Effectuer deux essais concordants en admettant que la précision du dosage est 0,5 %.
Exprimer la concentration molaire de la solution de soude.
- 2 Dosage du vin décarboniqué : utiliser un pHmètre, une électrode de verre, une électrode au calomel.
Introduire dans un bécher $E_2 = 20,0 \text{ cm}^3$ de vin décarboniqué.
Procéder à un essai rapide afin de situer approximativement le volume d'hydroxyde de sodium à verser pour obtenir un pH égal à 7.
Procéder ensuite à un essai précis.
Tracer la courbe des variations du pH en fonction des volumes de soude versés.
Lire le volume versé pour $\text{pH} = 7$ et en déduire l'acidité totale.

SECONDE PARTIE :

ÉTUDE D'UN PUNCH

Il s'agit d'une manipulation et d'un protocole.

I — DOCUMENTATION :

I.1. Référence :

Concours national (1987).

I.2. Index thématique :

Oxydo-réduction (classe de première).

I.3. Intérêt :

Dosages redox "successifs", compliqués, sur un produit organique ; la durée est de trois heures, mais on peut "couper".

I.4. Matériel de verrerie :

Important !

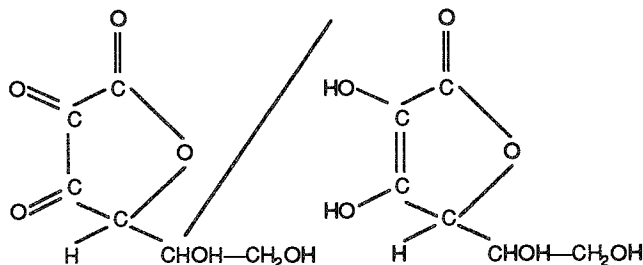
I.5. But de la manipulation :

Le but de la manipulation consiste à déterminer la teneur en alcool (éthanol) et la teneur en vitamine C (acide ascorbique) contenus dans un punch.

Le punch est préparé en mélangeant du rhum blanc (à 40 % d'éthanol en volume), du sirop de sucre de canne et du jus de citron vert (50/50/20 en volumes).

La vitamine C constitue l'espèce réduite d'un couple oxydoréducteur.

I.6. Données numériques relatives aux manipulations



Diphénylamine sulfonate de baryum : $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH-SO}_3\text{Ba}^{2+}$

Masse volumique de l'éthanol à 20° C : $\rho = 0,789 \text{ g.cm}^{-3}$

Température d'ébullition normale de l'éthanol : $t_e = 78,5^\circ\text{C}$

M en g.mol ⁻¹			
H :	1,0	C :	12,0
O :	16,0	Fe :	55,8
I :	126,9	S :	32,1
FeSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O :	392,15	Cr :	52,0
		K :	39,1
		K ₂ Cr ₂ O ₇ :	294,2
		C ₂ H ₅ OH :	46,1

Couples oxydoréducteurs et E° (en solution aqueuse) (E° en V)			
CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CHO	-0,12	CH ₃ CHO/CH ₃ CH ₂ OH	0,19
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77
I ₂ (aq)/I ⁻	0,53	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
espèce oxydée / diphénylamine sulfonate de baryum	0,84	espèce oxydée / acide ascorbique	0,13

II — DOSAGE DE L'ÉTHANOL

L'éthanol est oxydé par une quantité connue de dichromate de potassium dont l'excès est ensuite dosé par une solution titrée d'ions fer (II).

II.1. Mode opératoire

1 EXTRACTION DE L'ÉTHANOL DU PUNCH PAR DISTILLATION

a) Le montage en partie installé sur la paillasse est conforme au schéma de principe présenté page suivante (matériel rodé de préférence, mais non nécessaire).

b) Mettre dans le ballon

- 20 cm³ de punch
- 200 cm³ d'eau distillée
- quelques grains de pierre ponce

Compléter le montage pour le rendre opérationnel.

c) Mettre la distillation en route en chauffant pour recueillir, goutte à goutte, environ 50 cm³ de distillat.

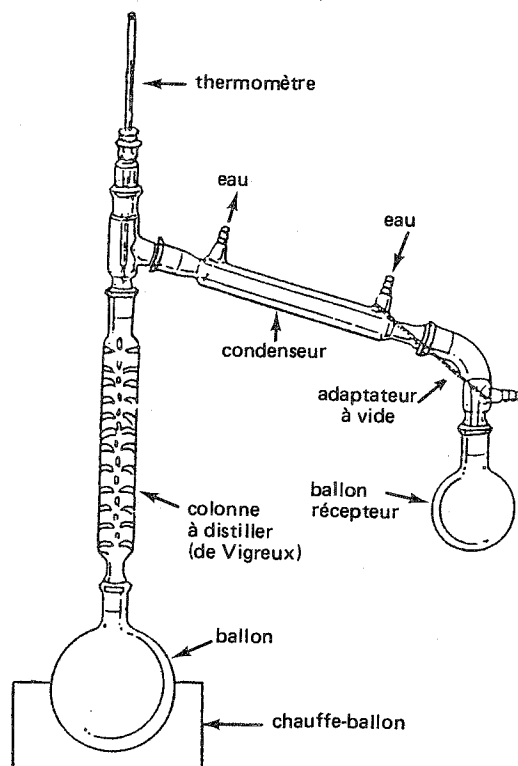
d) Verser le distillat obtenu dans une fiole jaugée de 250 cm³ et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée (solution S).

Donner ce distillat S au professeur.

Pour la suite de la manipulation, vous utilisez une solution S préparée à l'avance (si vous voulez gagner du temps !).

2 OXYDATION DE L'ÉTHANOL PAR UNE SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM

a) Prélever 10,0 cm³ de solution S ; les verser dans un erlenmeyer de 250 cm³ ; y ajouter un volume V₂ =



20,0 cm³ d'une solution de concentration $C_2 = 0,115 \text{ mol.l}^{-1}$ de dichromate de potassium ; puis, avec précaution, en agitant et en refroidissant éventuellement, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré (environ 18 mol.l⁻¹).

- b) Boucher, agiter doucement, puis laisser reposer 20 min environ, avant le dosage.
Préparer de la même façon un autre erlenmeyer au moins, pour effectuer un deuxième essai.

3 DOSAGE DE L'ALCOOL DU DISTILLAT S

- a) Verser le contenu de l'erlenmeyer préparé en 2a) dans un bécher de 500 cm³, ajouter 300 cm³ d'eau distillée et 10 gouttes de solution de diphénylamine sulfonate de baryum.
- b) Doser par la solution de sel de Mohr, placée dans la burette, jusqu'à virage du violet foncé au vert, l'excès de dichromate n'ayant pas réagi sur l'éthanol.
Soit V_1 , le volume versé à l'équivalence.
La solution d'ions fer (II) utilisée est une solution de sel de Mohr, de formule $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$, de concentration $C_1 = 0,688 \text{ mol.l}^{-1}$.

II.2. Tests complémentaires à effectuer, à décrire et à interpréter.

1 RÔLE DU DIPHÉNYLAMINE SULFONATE DE BARYUM

Dans un tube à essais, ajouter à un peu de solution d'ions fer (II) quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et quelques gouttes de solution de diphénylamine sulfonate de baryum.
Faire une nouvelle expérience en remplaçant la solution d'ions fer (II) par une solution de dichromate de potassium.

En notant le caractère qui différencie ces deux solutions, que pouvez-vous supposer quant au rôle du diphénylamine sulfonate de baryum ?

Violet foncé en présence de dichromate ; incolore en présence de fer (II).

Solution de dichromate : milieu oxydant ; solution de fer (II) : milieu réducteur (relativement).

Le diphénylamine sulfonate de baryum a le rôle d'indicateur coloré d'oxydo-réduction.

2 ACTION DU DICHROMATE DE POTASSIUM SUR LES CONSTITUANTS DU PUNCH ET JUSTIFICATION DU MODE OPÉRATOIRE

Ajouter, en tube à essais, 1 cm³ d'acide sulfurique concentré à environ 5 cm³ de la solution de dichromate de potassium. Ajouter 1 cm³ de cette solution, respectivement à

2 cm³ de rhum blanc

2 cm³ de distillat S

2 cm³ de sirop de sucre de canne

2 cm³ de jus de citron vert.

Observer au bout de quelque temps, en chauffant éventuellement un peu.

Conclusion. Justifier le mode opératoire II.1.

Dans chaque essai, le dichromate (orange) est réduit en ions chrome (III), Cr^{3+} (vert) lentement.

Il réagit donc, par oxydation, sur les trois constituants du punch :

l'éthanol du rhum blanc,

le sirop de sucre (oxydation des sucres),

le citron vert.

Il convient d'extraire du punch l'éthanol à doser.

L'oxydation de l'éthanol n'étant pas instantanée mais lente, il convient d'oxyder par l'oxydant en excès agissant pendant un certain temps, puis de doser l'excès d'oxydant dans une réaction rapide.

3 MANIPULATION ET RÉALISATION DU DOSAGE

Suivre le protocole indiqué en II.1.1 Le distillat S obtenu est conservé. Une solution S peut être fournie pour réaliser les opérations 2 et 3 du mode opératoire, celles-ci pourront alors être commencées avant la fin de la distillation.

4 QUESTIONS

4.a) EXTRACTION DE L'ÉTHANOL DU PUNCH PAR DISTILLATION :

Pourquoi faut-il réaliser cette opération ?

Pour doser seulement l'éthanol.

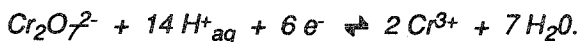
L'éthanol est extrait par distillation car c'est la substance la plus volatile.

Quel est le rôle joué par la pierre ponce ?

Régularisation de l'ébullition par apport de microbulles d'air nécessaires pour que la vapeur se forme dans le liquide en ébullition.

4.b) OXYDATION DE L'ÉTHANOL PAR UNE SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM :

Écrire la demi-équation électronique mettant en jeu l'ion dichromate.



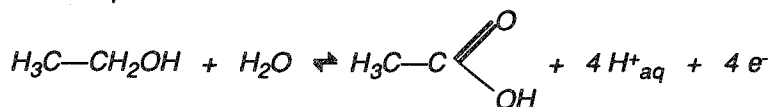
Calculer la masse de dichromate de potassium dissoute par litre dans la solution donnée, de concentration $C_2 = 0,115 \text{ mol.l}^{-1}$.

$$C_2 = 0,115 \text{ mol.l}^{-1} = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V} = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{294,2 \times 1}$$

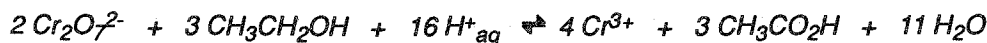
$$\Rightarrow m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \times 0,115 = 33,8 \text{ g.l}^{-1}$$

Compte tenu des conditions expérimentales, quel est le produit d'oxydation de l'éthanol ? Écrire la demi-équation électronique correspondante.

En excès d'oxydant, sans favoriser l'élimination de l'éthanal intermédiaire, l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque.



Écrire l'équation-bilan de la réaction.



Pourquoi devez-vous opérer en présence d'acide sulfurique ?

Les couples mis en jeu sont alors, comme prévu, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

L'ion dichromate a alors une action oxydante plus rapide.

Un milieu acide favorise (thermodynamiquement) le sens $\xrightarrow{1}$ de la réaction bilan.

L'acide sulfurique ne donne pas d'autres réactions parasites.

Pourquoi devez-vous ajouter l'acide sulfurique progressivement et avec précaution ?

L'acide sulfurique concentré est très avide d'eau et réagit très vivement avec l'eau (fort dégagement de chaleur, risque de projections d'eau et d'acide).

En ajoutant l'acide, plus dense que l'eau, la petite quantité d'acide s'hydrate en descendant dans l'eau, l'échauffement s'y répartit mieux.

Pourquoi devez-vous attendre 20 min avant d'effectuer le dosage ?

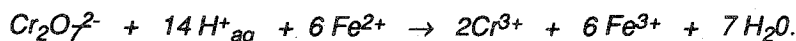
La réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate est lente.

4.c) DOSAGE DE L'ALCOOL DU DISTILLAT S :

Écrire la demi-équation électronique mettant en jeu les ions fer (II).



Écrire l'équation-bilan de la réaction des ions fer (II) sur les ions dichromate.



Pourquoi une solution de sel de Mohr est-elle préférée à une solution de sulfate de fer (II) ?

La solution de sel de Mohr s'oxyde moins facilement (moins rapidement) à l'air que la solution de sulfate de fer (II).

Calculer la masse m de sel de Mohr dissoute par litre dans la solution donnée de concentration $C_1 = 0,688 \text{ mol.l}^{-1}$ en ions fer (II).

$$C_1 = \frac{m_1/M_1}{V} \Rightarrow \frac{m_1}{V} = C_1 M_1 = 0,688 \times 392,15 = 269,8 \text{ g.l}^{-1}$$

La quantité d'éthanol dans 10,0 cm³ du distillat S est : $n(\text{éthanol}) = \frac{1}{4} [6 c_2 V_2 - c_1 V_1]$
Établir cette relation.

En déduire l'expression donnant la concentration molaire en éthanol dans le punch.

A l'équivalence, il y a identité des quantités d'électron transférées.

$n(e^-) = 6 \times C_2 V_2$ prise par le volume V_2 de solution oxydante de concentration C_2 .

$n(e^-) = 1 \times C_1 V_1 + 4 n(\text{éthanol})$ donnée par le volume V_1 de solution de fer (II) de concentration C_1 et par l'éthanol (4e⁻ par molécule CH₃CH₂OH).

$$C(\text{éthanol dans le punch}) \begin{cases} = \frac{n(\text{éthanol dans } 10 \text{ cm}^3 \text{ de S}) \times 25}{20} \\ = 1,25 n(\text{EtOH}) = \frac{1,25}{4} \times [6 C_2 V_2 - C_1 V_1] \end{cases}$$

La teneur en alcool dans le punch est exprimée par son pourcentage en volume, c'est-à-dire par le volume d'éthanol liquide (mesuré en litres, à 20°C) dissous dans un volume de 100 litres de mélange étudié, ici le punch.

Déterminer ce pourcentage volumique en éthanol dans le punch étudié.

$$\text{Pourcentage} \begin{cases} = 100 \times C(\text{éthanol dans le punch}) \times M(\text{EtOH}) \times \frac{1}{0,789} \times 10^{-3} \\ = [C(\text{éthanol dans le punch})] \times 5,843 \end{cases}$$

Les c sont en mol.l⁻¹ et les masses en g.mol⁻¹.

5 RÉSULTATS QUANTITATIFS

Volumes de solution de sel de Mohr, V_1 , versés à l'équivalence : $V_1/\text{cm}^3 = 7,5$.

Concentration molaire en éthanol dans le distillat S : $C = \frac{(6 \times 0,115 \times 20) - (0,688 \times 7,5)}{4 \times 10} = 0,216 \text{ mol.l}^{-1}$

Pourcentage en volume en éthanol dans le punch : 15,8 %.

$$\text{Remarque : } c(\text{éthanol dans le punch}) \begin{cases} = \frac{1,25}{4} \times [(6 \times 0,115 \times 20) - (0,688 \times 7,5)] \\ = 2,70 \text{ mol.l}^{-1} \end{cases}$$

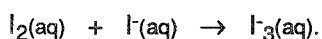
III — DOSAGE DE LA VITAMINE C DANS LE PUNCH

La vitamine C est dosée par oxydation par le diiode en milieu acide.

III.1. Mode opératoire

- Dans un bécher, mettre :
 - $V' = 20,0 \text{ cm}^3$ de punch
 - 20 cm^3 d'acide phosphorique à 5 %
 - une pointe de spatule de thiodène.
- Verser la solution d'iode à $c'_1 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol(I}_2\text{).l}^{-1}$ contenue dans une microburette jusqu'à coloration bleue. Noter le volume V'_1 versé alors.

Remarque : En toute rigueur, le diiode est dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium et se trouve de ce fait sous forme d'ion triiodure I₃⁻, formé selon la réaction d'équation :



L'ion triiodure a une couleur brune. Par simplification, la notation I₂(aq) pourra être utilisée, correspondant au diiode apporté dans la solution et réagissant.

III.2. Tests complémentaires, à effectuer, à décrire et à interpréter

Faites constater les résultats de ces tests ; donnez vos observations et réponses sur la feuille préparée à cet effet.

1 RÔLE DU THIODÈNE (on peut utiliser l'empois d'amidon)

Ajouter, en tubes à essais, une pointe de spatule de thiodène, respectivement

- à une solution aqueuse d'iodure de potassium
- à une solution aqueuse préalablement très diluée de diiode en présence d'iodure de potassium.

Comparer à l'action semblable d'une solution d'empois d'amidon.
En conclure le rôle joué par le thiodène (identique à celui joué par l'empois d'amidon).

Le thiodène, comme l'empois d'amidon, donne

- une coloration bleue en présence d'iode (même dilué),
- est incolore en l'absence d'iode.

Indicateur de la présence de traces d'iode en solution aqueuse (lorsque la solution devient jaune pâle).

2 ACTION DE LA SOLUTION DE DIODE SUR les constituants du punch et justification du mode opératoire 1.

En tubes à essais, contenant respectivement

- 1 cm³ de rhum blanc
- 1 cm³ de sirop de sucre de canne
- 1 cm³ de distillat S
- 1 cm³ de jus de citron vert

ajouter :

- 0,5 cm³ d'acide phosphorique à 5 %
- une pointe de spatule de thiodène
- une à deux gouttes de solution de diiode.

Observer. Conclure. Quel constituant du punch contient la vitamine C ?

Il sera admis que seule la vitamine C est dosée par le diiode.

Le diiode ne réagit que sur le jus de citron vert.

Le jus de citron vert peut donc être dosé par le diiode directement dans le punch.

(Le diiode est moins oxydant que le dichromate, d'après les E°).

III.3. Réalisation du dosage

Suivre le mode opératoire indiqué en III.1. Réaliser deux dosages au moins.

III.4. Questions, calculs

1 Dans quel constituant du punch est présente la vitamine C ?

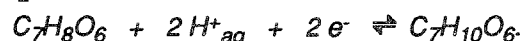
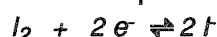
L'énoncé précise que le diiode oxyde la vitamine C, donc seul le citron vert contient la vitamine C.

2 Ce constituant du punch contient-il un autre acide et lequel ?

Acide citrique.

3 Écrire les demi-équations électroniques des couples :

- I₂/I⁻
- espèce oxydée conjuguée de l'acide ascorbique/acide ascorbique.



4 L'expression de la concentration molaire en acide ascorbique dans le punch est : $c' = \frac{c'_1 \cdot V_1}{V'}$ (V' : volume de punch dosé ; V'₁ : volume de solution de diiode, de concentration c'₁ versé à l'équivalence). Etablissez cette relation.

Quantité d'électron donnée par l'acide ascorbique : n(e⁻) = 2 c'V'.

Quantité d'électron prise par la solution de diiode : n(e⁻) = 2 c'₁V'₁.

Ces quantités sont égales à l'équivalence, d'où la relation demandée.

5 Une méthode de dosage en retour est envisageable pour le dosage de la vitamine C. Que proposeriez-vous ?

Oxydation par une quantité connue et en excès de diiode et dosage du diiode en excès par une solution de thiosulfate de sodium.



III.5. Résultats. Dosage de la vitamine C dans le punch

1 Volumes de solution de diiode versés à l'équivalence : V'₁ en cm³ = 1,65.

2 Concentration molaire en acide ascorbique (vitamine C) dans le punch : c' = $\frac{5,00 \times 10^{-3} \times 1,65}{20,0}$ = 4,12 x 10⁻⁴ mol.l⁻¹

TROISIEME PARTIE

QUESTIONS SUR LES VINS ET LES ALCOOLS

I — L'ALCOOLÉMIE

I.1. L'absorption de l'alcool par l'homme peut se décomposer schématiquement en trois étapes.

- 1 Ingestion instantanée du liquide alcoolisé dans le tube digestif.
- 2 Passage sélectif de l'alcool dans le sang.
- 3 Élimination lente de l'alcool du sang (par oxydation enzymatique et par évaporation au niveau des bronches).

La troisième étape est environ 2300 fois plus lente que la deuxième.

Un automobiliste est en infraction si la teneur en alcool de son sang est supérieure à $0,8 \text{ g.l}^{-1}$.

Donner le nom et la formule de cet alcool.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: éthanol.

Quelle est la concentration molaire maximale d'alcool dans le sang autorisée pour prendre le volant ?

$0,017 \text{ mol.l}^{-1}$ ($0,80 \text{ g.l}^{-1}$).

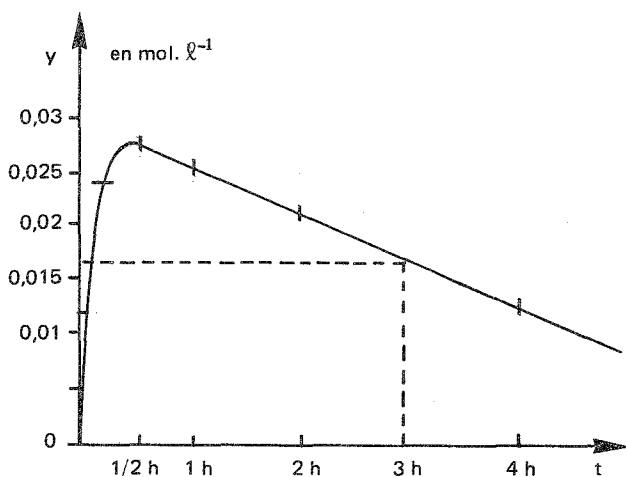
Soit un automobiliste buvant lors d'un repas :

- 20 cm^3 d'apéritif à 20°
- $0,50$ litre de vin à 12°
- 10 cm^3 d'eau de vie à 40°C

Combien a-t-il ingéré d'alcool ? (quantité de matière exprimée en mole).

(Données : pour "l'alcool" considéré dans l'énoncé, on présumera une densité à 20°C de $0,74$ et $M = 46,07$ — 1 l d'eau de vie à 40° contient 296 g d'alcool, 1 l de vin à 12° en contient $88,8 \text{ g}$ et 1 l d'apéritif à 20° , 148 g).

$50,3 \text{ g}$, soit environ $1,1 \text{ mole}$.



Pour $0,017 \text{ mol.l}^{-1}$, soit 3 h !

Pour cette valeur, la variation en fonction du temps de la concentration "y" en alcool dans le sang (pour un conducteur de type moyen) est traduite par la courbe ci-contre. Interpréter qualitativement l'allure de la courbe et en déduire les étapes représentées par chaque partie.

- 1°) Passage de l'alcool dans le sang et élimination au niveau des bronches.
- 2°) Oxydation et destruction enzymatique de l'alcool dans le sang.

Pourquoi passe-t-elle par un maximum ?

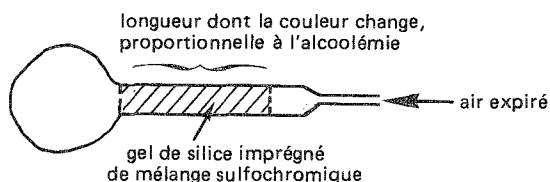
Il s'agit de deux phénomènes contradictoires et de vitesse différente.

Combien de temps le conducteur devra-t-il attendre pour reprendre la route ? Préciser votre mode de détermination.

Référence : Versailles, 1987.

I.2. Détermination de l'alcoolémie

Lors d'un contrôle de gendarmerie, on faisait souffler le conducteur dans "le ballon". La réaction est positive mais peu précise. Il existe en effet une relation entre la teneur en alcool et l'alcoolémie. Le volume d'air expiré en dix ou vingt secondes passe sur du gel de silice imprégné d'un mélange sulfochromique (acide sulfurique et trioxyde de chrome CrO_3).



Ce gel de silice change de couleur en présence d'alcool. La longueur de la zone où la couleur a changé est proportionnelle à l'alcoolémie.

- 1 Quel est le rôle du mélange sulfochromique ?

Oxydant.

Quelle est la couleur du gel de silice avant la réaction ?

Orangé.

A quelle espèce chimique est due la coloration obtenue en présence d'alcool ? Quelle est la nouvelle couleur obtenue ?

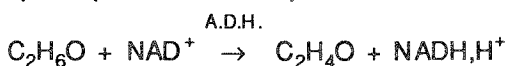
Cr³⁺. Verte.

Quel est le type de réaction qui s'est produite ?

Oxydoréduction.

- 2 Cette détermination par l'alcootest n'est pas assez précise. Il faut en cas de litige procéder à une analyse quantitative plus sûre.

Les méthodes de dosage sont nombreuses et de spécificité variable. Il existe une méthode très spécifique effectuée en présence de l'alcool déshydrogénase (A.D.H.) selon la réaction :



Quelle est la nature de cette réaction biochimique ?

☐ Acido-basique

☒ *redox*

(mettez une croix dans la case correcte).

Quel est le rôle joué par l'A.D.H. ?

Catalyseur.

Quel est le rôle joué par NAD⁺ ?

Oxydant.

Comment peut-on rendre la réaction totale ? Proposer au moins une méthode.

Oxydant distillé au fur et à mesure de sa formation, par exemple.

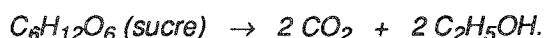
Référence : Aix-Marseille, 1987.

II — LE VIN ET L'OXYDO-RÉDUCTION

II.1.

L'éthanol est, après l'eau, le principal constituant d'un vin. Cet alcool se forme au cours de la fermentation alcoolique des glucides (glucose, fructose) sous l'action de levures.

- 1 Écrire l'équation-bilan traduisant cette fermentation.



- 2 Le terme de l'oxydation des glucides devrait être uniquement le dioxyde de carbone. Pourquoi cette fermentation s'arrête-t-elle quand une quantité suffisante d'éthanol est obtenue ?

L'alcool est un réducteur et l'éthanol inhibe la fermentation des levures.

- 3 Justifier, en l'étoffant de calculs, cette phrase : "au cours de la fermentation du jus de raisin, il peut être intéressant d'ajouter du sucre (chaptalisation) puisque, pratiquement, l'addition de 18 g de sucre en C₆ à un litre de jus fait monter le degré alcoolique d'environ une unité".

On rappelle que le degré alcoolique d'un vin est un nombre égal au nombre de cm³ d'éthanol contenu dans 100 cm³ de vin.

On donne les masses molaires atomiques suivantes (en g.mol⁻¹) :

$$M_C = 12, M_H = 1, M_O = 16.$$

La masse volumique de l'éthanol est : $\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$18 \text{ g sucre} = \frac{18}{180} \text{ mole de sucre soit } 0,1 \text{ mole de sucre, d'après 1.}$$

soit, d'après 1, 0,2 mole d'éthanol, soit 9,2 g/l soit 0,92 g/cm³ ou finalement 1,1 cm³ d'alcool/cm³ ! (c.q.f.d.).

- 4 Le vin renferme aussi d'autres alcools tels



Donner le nom de ces trois alcools en utilisant la nomenclature officielle.

Isobutanol : méthyl-2 propanol.

Glycérol : propanetriol-1,2,3.

Glycol : éthanediol-1,2.

II.2.

On peut réaliser un dosage chimique de l'éthanol d'un vin par chromimétrie.

La méthode consiste à oxyder l'alcool par un excès de solution titrée de dichromate de potassium en milieu acide sulfurique. L'excès de dichromate est ensuite dosé par une solution de sulfate de fer II (en fait du sel de Mohr : sulfate double de fer II hydraté et d'ammonium).

Écrire les deux équations-bilan mises en jeu au cours de cette méthode.

Données dans le protocole précédent.

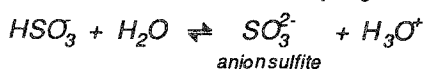
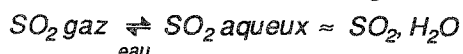
II.3.

L'élément soufre se trouve dans le vin sous forme d'ions sulfate et de dioxyde de soufre (anciennement appelé anhydride sulfureux) dit libre.

Dans le livre "La Chimie du vin" (Collection "Que sais-je ?" — Jules Carles), on lit : "l'anhydride sulfureux libre est à l'état de dioxyde de soufre et à l'état de combinaisons minérales : HSO_3^- et SO_3^{2-} ".

- 1 Écrire les équilibres chimiques décrivant la mise en solution dans l'eau du dioxyde de soufre.

Donner les noms des ions HSO_3^- et SO_3^{2-} .



- 2 S'agit-il de réactions d'oxydo-réduction ? Pourquoi ?

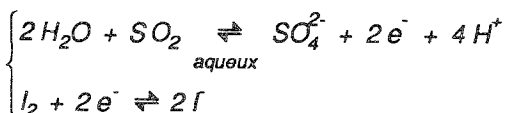
Il s'agit là d'équations acide-base.

- 3 Le dioxyde de soufre du vin, après distillation en milieu acide et à l'abri de l'air, est dosé par iodométrie. Décrire le dosage iodométrique d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre et écrire l'équation-bilan de la réaction mise en jeu.

Extrait de classification de couples oxydoréducteurs

nature du couple	E° (V) à pH = 0	nature du couple	E° (V) à pH = 0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,19
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	0,17
I_2/I^-	0,62	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,03

Le dioxyde de soufre (à l'abri de l'air car sinon oxydation lente en SO_4^{2-}) est dosé selon :



Références : Nancy-Metz, Strasbourg, 1987.

III — VIN ET CHIMIE ORGANIQUE

- 1 On peut trouver dans le vin les produits organiques suivants ; donner dans le cadre, leur formule semi-développée :

Éthanoate d'éthyle	$CH_3COOC_2H_5$
Éthanal	CH_3CHO
Acide éthanoïque	CH_3COOH
Méthanol	CH_3OH

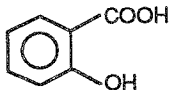
- 2 Donner, dans le cadre, le nom des produits pouvant être présents dans le vin, dont la formule semi-développée est la suivante :

$CH_2OH - CH_2OH$	<i>glycol, éthanediol-1,2</i>
$CH_2OH - CHOH - CH_2OH$	<i>glycérol, propanetriol-1,2,3</i>

- 3 Connaissez-vous une utilisation courante de $CH_2OH - CH_2OH$. Citez-la.

Antigel.

- 4 Voici les formules semi-développées de quelques acides présents dans le vin. Quels sont les acides qui présentent un ou plusieurs carbones asymétriques ? (Répondre par oui ou par non dans le cadre). Noter d'un astérisque le ou les carbones asymétriques.

		oui	non
Acide tartrique	$HOOC - C^*HOH - C^*HOH - COOH$	☒	☐
Acide salicylique		☐	☒
Acide malique	$HOOC - C^*HOH - CH_2 - COOH$	☒	☐
Acide lactique	$CH_3 - C^*HOH - COOH$	☒	☐
Acide succinique	$HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$	☐	☒

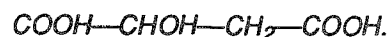
- 5 Connaissez-vous un effet de l'acide salicylique ?

Antipyrétique.

- 6 Citer une boisson très connue dans laquelle on trouve de l'acide lactique.

Le lait !

- 7 Revoir la formule de l'acide malique écrite plus haut. Combien ce corps a-t-il de fonctions ? Préciser la nature de ces fonctions.



Deux fonctions acide et une fonction alcool.

- 8 Revoir la formule de l'acide tartrique donnée plus haut. Donner son nom en nomenclature correcte.



Acide dihydroxy-2,3 butanedioïque.

- 9 Citer le nom d'un chimiste du XIXe siècle, très célèbre pour d'autres travaux qu'en chimie, qui a mis en évidence une propriété intéressante de l'acide tartrique en travaillant sur les vins d'Arbois.

Pasteur.

Asymétrie moléculaire.

- 10 Le vinaigre peut être obtenu à partir du vin. Écrire la réaction chimique à la base de cette transformation. Cette transformation nécessite-t-elle un catalyseur ? Si oui, quelle est sa nature ?

Réaction : oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.

*Catalyseur : enzyme produit par le *Mycoderma aceti*. Par conséquent le pH du vin augmente.*

Références : Bordeaux, Nancy-Metz, Reims, Dijon, Besançon, Montpellier, 1987.

CHAPITRE III

THEME PORTANT SUR L'EAU

On trouvera ici :

- La détermination de l'alcalinité d'une eau
- Le dosage du dioxyde de carbone dissous
- La dureté de l'eau
- Le dosage des chlorures
- Le dosage du bore dans l'eau
- Le dosage et la caractérisation des phénols dans l'eau
- Le dosage de l'oxygène dissous
- La détermination d'une D.C.O.
- Questions

PREMIERE PARTIE
DÉTERMINATION DE L'ALCALINITÉ D'UNE EAU

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Clermont-Ferrand, 1985.

I.2. Index thématique :

Réaction de dosage acido-basique, classe de terminale.

I.3. Intérêt :

Contrôle de connaissances de pH-métrie, sur un exemple simple et pratique d'accès : une eau minérale.

I.4. Matériel :

Matériel habituel de dosage pH-métrie.

II — PRINCIPE

1 Dans les eaux d'alimentation, l'alcalinité est due principalement à la présence d'ions carbonate CO_3^{2-} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- .

2 Une eau dont le pH est supérieur à 8,2 contient des carbonates. Une eau dont le pH est inférieur à 8,2 ne contient pas de carbonates mais seulement des hydrogénocarbonates.

3 L'alcalinité d'une eau est dosée par un acide fort. Par convention, on exprime les résultats en :

— titre alcalimétrique (T.A.) : c'est le volume d'acide à 0,02 mol/dm³ d'ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 cm³ d'eau en présence de phénolphtaléine.

— titre alcalimétrique complet (T.A.C.) : c'est le volume d'acide à 0,02 mol/dm³ d'ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 cm³ d'eau en présence de vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.).

Données :

— Les couples acido-basiques et leurs pKa sont :

- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ pKa₁ à déterminer
- $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ pKa₂ = 10,3

— Zone de virage des indicateurs :

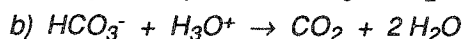
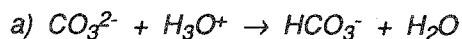
- phénolphtaléine : incolore 8,2 - 9,9 rose
- vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.) : jaune 3,8 - 5,4 bleu

— Masses molaires en g.mol⁻¹ : C : 12 H : 1 O : 16

III — INTERPRÉTATION

1 Écrire les équations des réactions d'un acide fort sur :

- a) les ions carbonate CO_3^{2-}
- b) les ions hydrogénocarbonate HCO_3^-



2 Expliquer la remarque précisée dans le principe II.2.

D'après l'expression de $K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$

— quand $\text{pH} = \text{pKa}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]$,

— quand $\text{pH} < \text{pKa}$, HCO_3^- prédomine,

— pour $\text{pH} = 8,2$, soit environ $\text{pKa} - 2$, on a $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1}{100} [\text{HCO}_3^-]$

- pour $\text{pH} < 8,2$, on considère que CO_3^{2-} est négligeable $\rightarrow$ seul existe HCO_3^-
- pour $\text{pH} > 8,2$, CO_3^{2-} n'est plus négligeable.

3 Quels sont les ions dosés en présence de phénolphtaléine ? Justifier.

Il s'agit des ions CO_3^{2-} ;

le pH à l'équivalence est donné par HCO_3^- (ampholyte : $\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}{2} \approx 8,4$), ce qui correspond à la zone de virage de la phénolphtaléine.

IV — MANIPULATION

IV.1. Matériel

On dispose de :

- Papier millimétré
- 1 bécher de 150 à 200 cm^3
- 1 pH-mètre
- Pipettes
- Phénolphtaléine
- Eau d'Évian
- 1 notice d'emploi du pH-mètre.
- 1 erlenmeyer de 150 à 200 cm^3
- 1 agitateur magnétique
- 1 burette
- 3 verres à pied
- Vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.)
- Solution d'acide sulfurique à 0,02 mol/dm^3 d'ions H_3O^+

IV.2. Mode opératoire

1 Qu'observe-t-on lorsqu'on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à l'eau minérale (Évian) ? Quel est le titre alcalimétrique T.A. de cette eau ?

Quasiment incolore, donc T.A. = 0

2 Prise d'essai. Doser 50 cm^3 d'eau minérale avec une solution d'acide de concentration 0,02 mol/dm^3 d'ions H_3O^+ en présence de B.C.R. (15 gouttes). Noter le volume équivalent.

$V_E = 16,7 \text{ cm}^3$.

3 Faire un dosage pH-métrique de 50 cm^3 d'eau minérale par le même acide. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V \text{ acide versé})$.

L'allure de la courbe est celle de la figure 1.

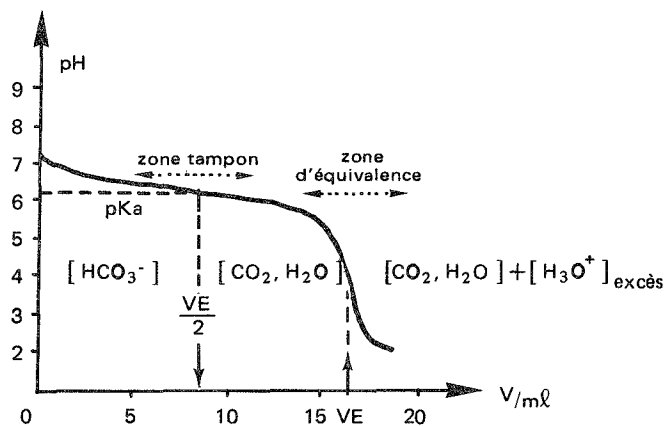


Figure 1 : Courbe $\text{pH} = f(V)$

50 ml d'eau d'Évian dosés par HCl : 0,02 mol.l^{-1}
ou par H_2SO_4 : 0,01 mol.l^{-1}

V — COMPTE RENDU

1 Justifier l'emploi du B.C.R. pour ce dosage.

La zone d'équivalence correspond à un intervalle de pH de 5,5 à 3, ce qui coïncide avec la zone de virage de l'indicateur ; à noter que l'hélianthine aurait presque convenu.

2 Commenter les différentes parties de la courbe en précisant, par exemple :

- la ou les zones tampon
- la ou les zones d'équivalence
- les espèces prédominantes en solution, en fonction du pH.

Voir courbe (ci-dessus).

3 Déterminer graphiquement la valeur du $\text{p}K_{A1}$ du couple H_2O , $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$.

à $\frac{V_E}{2}$, $\text{pH} = \text{p}K_A (\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2) \approx 6,5$

4 Les résultats des manipulations 2 et 3 sont-ils compatibles entre eux ?

Oui, si les volumes d'essai sont comparables.

- 5 Calculer le T.A.C. de l'eau minérale dosée. Sur l'étiquette de la bouteille, on lit 357 mg/dm³ d'ions hydrogénocarbonate. Cette indication confirme-t-elle les résultats trouvés ?

$$\text{Le T.A.C.} = 2 \times V_E = 16,7 \times 2 = 33,4 \text{ cm}^3$$

1 mole de HCO_3^- est consommée par mole de H_3O^+ .

$$\text{Donc : } [\text{HCO}_3^-] = 0,02 \times \frac{V_E}{50}$$

$$\text{soit : } m_{\text{HCO}_3^-} (\text{g/l}) = M_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] = 61 \times 0,02 \times \frac{V_E}{50} \approx 400$$

ce qui est un peu fort

- 6 Préciser le T.A. Justifier.

La phénolphthaléine restant incolore : T.A. = 0.

- 7 Le pH indiqué sur l'étiquette est-il compatible avec vos mesures ? Justifier.

Pour $V = 0$, $\text{pH} \approx 7,3-7,4$ (sur la courbe) (Étiquette : 7,2).

Bibliographie complémentaire : Alcalinité d'une eau naturelle, Bulletin de l'APEPA (Enseignement agricole), mai 1986. (Voir figure 2)

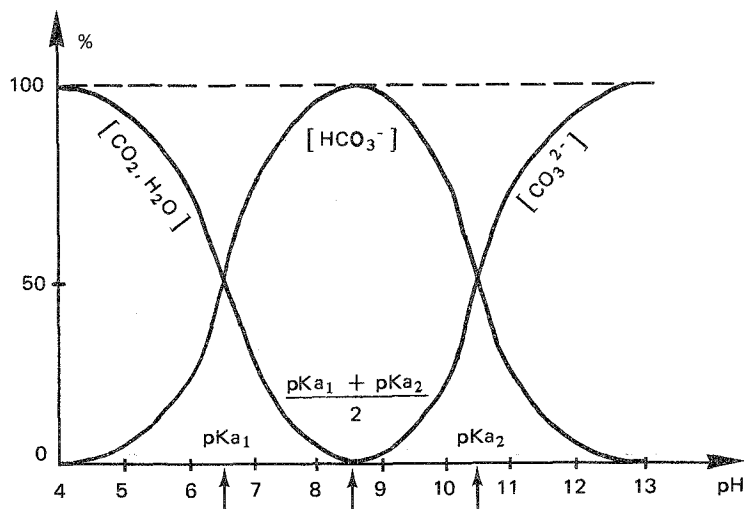


Figure 2

Courbes théoriques donnant les pourcentages des espèces carbonatées dissoutes dans l'eau en fonction du pH

SECONDE PARTIE

DOSAGE DU DIOXYDE DE CARBONE DISSOUS (protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Aix-Marseille, 1986.

I.2. Index thématique :

Dosages acido-basiques, classes terminales.

I.3. Intérêt :

Peut servir de contrôle de connaissances en testant les capacités d'analyse d'un texte de protocole opératoire, relativement délicat, par ailleurs.

II — DOSAGE DU DIOXYDE DE CARBONE (Essais des eaux, d'après la norme française homologuée NF T90-011, août 1962)

III.1. Objet de la norme

La présente norme a pour objet la description des modes opératoires des dosages du dioxyde de carbone total et du dioxyde de carbone libre dans les eaux naturelles.

III.2. Généralités

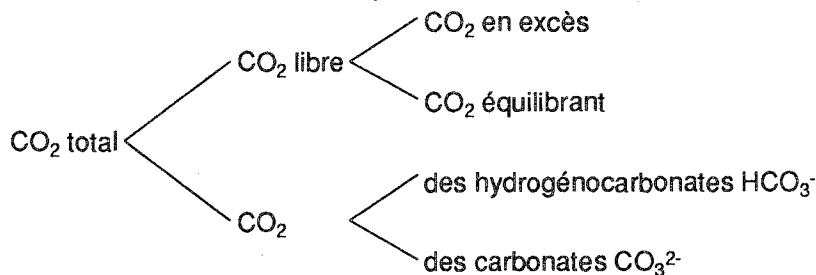
Dans le dioxyde de carbone total des eaux naturelles, on peut distinguer :

- le dioxyde de carbone libre dissous (CO_2),
- le dioxyde de carbone des ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-),
- le dioxyde de carbone des ions carbonate (CO_3^{2-}).

Le dioxyde de carbone libre peut exister tantôt uniquement sous forme de "dioxyde de carbone équilibrant", quantité juste nécessaire pour qu'il n'y ait pas précipitation des carbonates et qui dépend des divers composés ioniques dissous dans l'eau, tantôt également en excédent, dit "dioxyde de carbone en excès", susceptible de dissoudre en particulier du carbonate de calcium.

La fraction de dioxyde de carbone libre dissous qui disparaît lors de cette dernière dissolution est dite "dioxyde de carbone agressif pour le calcaire".

La répartition du dioxyde de carbone dans les eaux peut être schématisée de la façon suivante :



La teneur d'une eau en dioxyde de carbone libre dissous est un caractère fugace.

(...)

Il est indispensable d'éviter autant que possible l'aération de l'eau au cours du prélèvement et de procéder aussitôt à un dosage sur place à l'aide d'une solution basique, en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

La perte par évaporation se produit cependant au cours même du dosage, surtout si l'épaisseur moyenne (rapport du volume à la surface libre) de l'eau analysée est faible et si l'écart avec la teneur de l'air atmosphérique en dioxyde de carbone est grand. Elle peut atteindre alors 5 % et il est recommandé d'effectuer une deuxième détermination en ajoutant en une seule fois la quasi-totalité de la solution acidimétrique (hydroxyde de sodium M/50) nécessaire pour obtenir le virage de la phénolphthaléine.

De plus, le dosage direct reste lent. La fraction du dioxyde de carbone libre dissous qui se combine est toujours très faible ; il y aurait même en solution très diluée plus de 99 % de dioxyde de carbone libre (CO_2) non combiné. Si le dosage est trop rapide, la masse de gaz inerte dissous n'a pas le temps de réagir et les premiers virages obtenus ne persistent pas. Pour ces différents motifs, il est préférable d'effectuer un dosage en retour en recueillant l'échantillon d'eau sur un léger excès de solution basique. La neutralisation du dioxyde de carbone commence ainsi dès le prélèvement, ce qui réduit les risques d'évasion ; elle est plus rapide, et complète, grâce à l'excès de solution basique. Le dosage en retour présente en outre l'avantage d'offrir un virage plus net, du rose à l'incolore, tandis que dans le dosage direct chaque goutte de solution titrée qui tombe fait apparaître, localement d'abord, puis dans toute la masse, une teinte rose qui disparaît de plus en plus lentement. Il faut saisir le moment où la teinte rose persiste au moins trois minutes, ce qui est long et assez fatigant pour la vue, surtout lors de dosages effectués sur place, dans des conditions parfois précaires.

III.3. Dosage du dioxyde de carbone total

1 PRINCIPE

Les gaz de l'eau, acidifiée pour décomposer les hydrogénocarbonates, et comprenant oxygène, azote, dioxyde de carbone, sont introduits par dépression dans une chambre de réaction, puis amenés à un volume de 2 ml ; la pression de ces gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure.

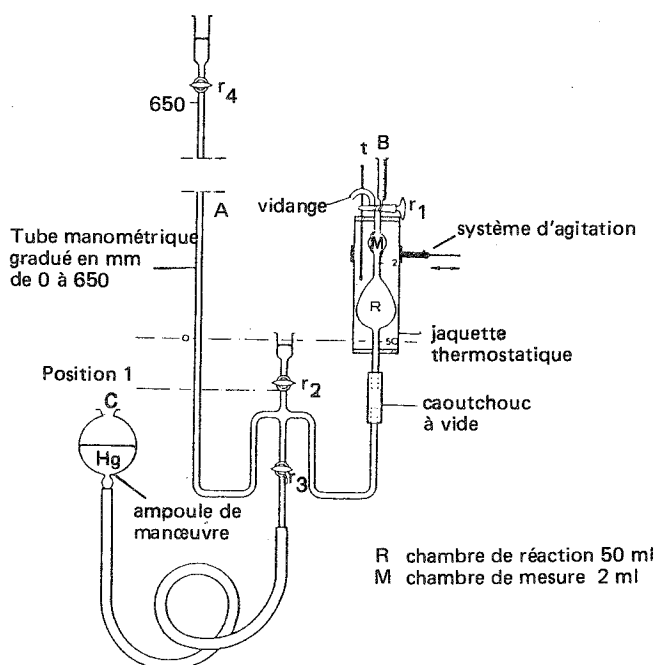
Le dioxyde de carbone est ensuite absorbé par de l'hydroxyde de sodium en excès et les gaz, ramenés à nouveau au volume de 2 ml, ont alors une nouvelle pression, indiquée par le manomètre. La différence entre les deux pressions représente la pression partielle du dioxyde de carbone ; elle est multipliée par un coefficient qui est fonction de la température. La teneur en dioxyde de carbone total est calculée à l'aide de la formule indiquée au paragraphe "Expressions des résultats".

2 RÉACTIFS

- 1) Acide lactique, $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$, $\text{pK}_a = 3,9$. Solution à 10 g/l.
- 2) Hydroxyde de sodium. Solution à 100 g/l.
- 3) Hélianthine. Solution à 1 g/l. Virage dans la zone 3,1-4,4.

3 APPAREILLAGE (cf. figure jointe).

L'appareil se compose d'un réservoir à mercure C communiquant avec un manomètre A et une chambre de réaction R. Cette dernière, portant des traits de jauge à 50 ml et 2 ml, peut être mise en



communication avec un entonnoir B ; elle est contenue dans une enceinte qui peut être maintenue à une température constante par de l'eau ; cette température est contrôlée par le thermomètre t.

r_1, r_2, r_3, r_4 sont les robinets servant à assurer les différentes communications. (...)

4 MODE OPÉRATOIRE

Ouvrir les robinets r_1 et r_3 et amener le niveau du mercure à se situer dans l'entonnoir B au-dessus du robinet r_1 . Le robinet r_3 étant fermé, amener le réservoir à la position de manœuvre inférieure 1. Prélever, à l'aide d'une pipette à un trait, 10 ml de l'eau à analyser (5 ml pour les eaux riches en dioxyde de carbone) et plonger la pointe de la pipette dans le mercure, jusqu'au contact du robinet r_1 .

Ouvrir lentement le robinet r_3 et introduire

de cette façon l'eau dans la chambre de réaction en évitant l'entrée de bulles d'air. Lorsque le ménisque de l'eau atteint presque le robinet r_1 , fermer le robinet r_3 et introduire dans l'entonnoir B deux gouttes d'hélianthine et 0,8 ml d'acide lactique pour transformer les hydrogénocarbonates.

Ouvrir à nouveau avec précaution le robinet r_3 pour introduire l'acide dans la chambre de réaction. Éviter l'entrée de bulles d'air. Fermer le robinet r_1 , puis, en abaissant le réservoir de mercure, créer une dépression dans la chambre de réaction. Amener le ménisque du mercure au trait de jauge 50 ml, fermer le robinet r_3 , et mettre à nouveau le réservoir à mercure à la position 1.

Agiter pendant trois minutes, afin que les gaz dissous se dégagent. Ouvrir avec précaution le robinet r_3 et amener le ménisque du liquide au niveau du trait de jauge à 2 ml. Sous ce volume de 2 ml les gaz présents sont à une certaine pression p_1 qu'on lit sur le manomètre à mercure et qu'on note ; on inscrit également la température, donnée par un thermomètre à mercure gradué en $0,1^\circ\text{C}$ et dont le réservoir plonge dans la chemise de refroidissement qui entoure la chambre de réaction R. Mettre dans l'entonnoir qui surmonte la chambre de réaction une certaine quantité d'hydroxyde de sodium puis, en ouvrant avec précaution le robinet r_1 , introduire dans la chambre de réaction 0,2 ml d'hydroxyde de sodium, toujours en évitant l'entrée de bulles d'air. En ouvrant le robinet r_3 et en abaissant le réservoir à mercure, créer une dépression comme précédemment et amener le ménisque du liquide au trait de jauge à 2 ml. L'hydroxyde de sodium ayant absorbé le dioxyde de carbone, les gaz ont alors une nouvelle pression p_2 , qu'on lit sur le manomètre à mercure.

Vérifier lors de cette seconde lecture que la température est identique à celle qui a été notée lors de la première lecture. La différence entre les deux lectures représente la pression partielle du dioxyde

de carbone. On la multiplie par le coefficient de température donné au tableau ci-après pour obtenir la teneur de l'eau en milligrammes de dioxyde de carbone par litre.
(... tableau ...)

5 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

- P la pression partielle du dioxyde de carbone : $P = p_1 + p_2$;
- a le volume des gaz (2 ml) ;
- i le coefficient de réabsorption du gaz dans le liquide de la chambre de réaction ;
pour CO_2 , $i = 1,014$
pour les gaz moins solubles (O_2 , N_2 , H_2 , CO), $i =$ pratiquement 1 ;
- t la température à laquelle sont faites les lectures au manomètre ;
- S le volume de l'échantillon et des réactifs (11 ml) ;
- A le volume de la chambre de réaction (50 ml) ;
- α le coefficient de distribution de CO_2 entre la phase gazeuse et la phase liquide.

Le volume, en millilitres, occupé à 0°C sous 760 mm de mercure par CO_2 contenu dans le volume d'eau analysé est donné par l'équation :

$$V \approx P \times \frac{a \cdot i}{760 (1 + 0,00384 t)} \left(1 + \frac{S}{A - S} \alpha \right)$$

III.4. Dosage du dioxyde de carbone libre

1 PRINCIPE

L'eau est recueillie sur une quantité d'hydroxyde de sodium supérieure à celle qui est nécessaire pour neutraliser le dioxyde de carbone libre. L'hydroxyde de sodium en excès est ensuite dosé, en présence de phénolphtaléine, par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

2 RÉACTIFS

- Hydroxyde de sodium : solution environ M/40.
- Acide chlorhydrique : solution M/10.
- Phénolphtaléine : solution alcoolique à 10 g/l. Virage à pH = 8,2.

3 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- béchers, NF B 35 001,
- fioles coniques, NF B 35 008,
- pipettes, NF B 35 305,
- fioles jaugées, NF B 35 307.

4 MODE OPÉRATOIRE

Faire un essai à blanc avec l'hydroxyde de sodium en opérant dans les mêmes conditions que pour le dosage. Introduire 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium M/40 (ou davantage si l'eau contient plus de 50 mg de dioxyde de carbone par litre) dans une fiole jaugée de 200 ml.

Ajouter 6 à 8 gouttes de phénolphtaléine. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau à analyser recueillie sans agitation ni barbotage d'air. Fermer la fiole avec un bouchon en caoutchouc bien propre ; la retourner pour homogénéiser. La solution doit être devenue rose, sinon opérer avec une plus grande quantité de soude. Verser dans une fiole conique ou un bécher de 500 ml, ajouter le produit de rinçage de la fiole jaugée avec de l'eau distillée fraîchement bouillie, de provenance sûre ; en cas de doute sur l'eau distillée, égoutter sans rincer. Titrer à l'acide chlorhydrique M/10 jusqu'à décoloration.

5 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

- V le volume, en millilitres, de la prise d'essai ;
- A le nombre de millilitres d'acide chlorhydrique M/10 utilisés pour le dosage ;
- B le nombre de millilitres d'acide M/10 utilisés pour l'essai à blanc.
- La quantité de dioxyde de carbone libre contenue dans l'eau, en millimoles par litre, est donnée par l'expression :

$$100 \left(\frac{B - A}{V} \right)$$

III — ÉTUDE D'UN PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

II.1. Note préliminaire

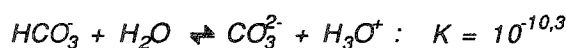
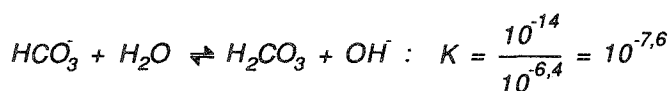
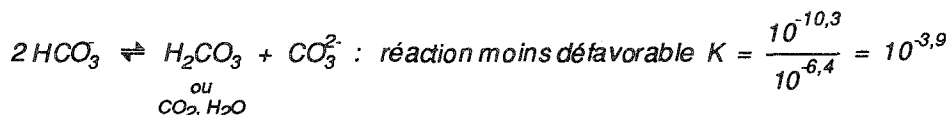
On rappelle que le carbonate de calcium est pratiquement insoluble dans l'eau. Par contre, l'hydrogénocarbonate est soluble.

Le dioxyde de carbone, en solution aqueuse, se comporte comme un diacide H_2CO_3 dont les pK_a sont 6,4 et 10,3.

II.2. Questions

Après avoir lu le protocole décrit dans la norme précédente, répondre aux questions suivantes, numérotées de 1 à 9. Chacune se réfère à la partie du protocole signalée dans la marge par le numéro correspondant.

- 1 Écrire les différents équilibres auxquels peut participer l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- en solution aqueuse.



- 2 Expliquer pourquoi une quantité de dioxyde de carbone suffisante peut dissoudre du carbonate de calcium. Écrire la réaction correspondante.

Déplacement de l'équilibre : $CO_2, H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow 2 HCO_3^-$ ($K = 10^{+3,9}$)

$CaHCO_3$ est soluble dans l'eau !

Note : Ceci est à relier à la disparition du "trouble" de l'eau de chaux quand on envoie un excès de gaz carbonique dans la solution.

- 3 Expliquer pourquoi "divers composés ioniques dissous dans l'eau" interviennent pour définir la quantité de dioxyde de carbone juste nécessaire pour qu'il n'y ait pas précipitation des carbonates.

La solubilité des carbonates et hydrogénocarbonates dépend des cations associés.

- 4 Justifier le fait que la phénolphthaléine soit un indicateur coloré convenable pour doser le dioxyde de carbone par la soude.

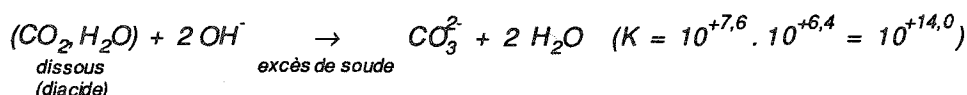
La réaction de dosage est : $CO_2, H_2O + OH^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O$ ($K = 10^{+7,6}$).

Le pH à cette équivalence est dû à l'ampholyte HCO_3^- dont le pH vaut $\frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \approx 8,4$ ceci correspond à la zone de virage de la phénolphthaléine.

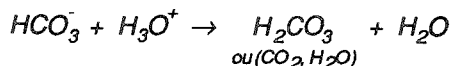
- 5 Écrire la réaction d'acidification d'une eau chargée en hydrogénocarbonate.

La réaction est : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O, CO_2 + H_2O$ et dégazage... ($K = 10^{+6,4}$).

- 6 Que signifie la phrase : "le dioxyde de carbone est ensuite absorbé par de l'hydroxyde de sodium en excès" ? Écrire la réaction correspondante.



- 7 Justifier le fait qu'on puisse utiliser l'acide lactique pour transformer les hydrogénocarbonates.



a lieu si $pH < 6,4$, ce qui est réalisé par la solution d'acide lactique (acide faible) ; l'hélianthine est un indicateur qui convient parfaitement pour ce dosage.

- 8 Dire pourquoi la phénolphthaléine est un indicateur adapté au dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium par l'acide chlorhydrique.

Il s'agit de la réaction : $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ($K = 10^{+14}$) ; le pH à l'équivalence vaut 7, donc la phénolphtaléine conviendra pour ce dosage !

9 Justifier la formule finale.

Il s'agit du nombre de moles de CO_2 dissous, de l'échantillon en propre, rapporté à l'unité de volume.

TROISIEME PARTIE

DURETÉ DE L'EAU (manipulation)

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Montpellier, 1987.

I.2. Index thématique :

Complexométrie, terminales F6.

I.3. Intérêt :

Contrôle de T.P. facile à mettre en œuvre.

II — DÉTERMINATION DE LA DURETÉ D'UNE EAU

II.1. Définition

La dureté totale d'une eau est donnée par la concentration en ions alcalino-terreux (essentiellement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}).

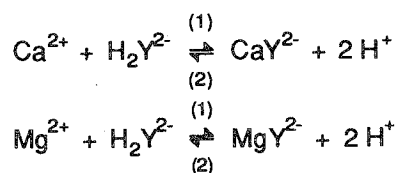
Cette concentration notée N est exprimée en millimoles.l⁻¹.

Le degré hydrotimétrique français °TH est alors donné par : °TH = 10 N.

Les eaux courantes ont des degrés hydrotimétriques échelonnés entre 0 et 50. Quand une eau a un degré hydrotimétrique élevé (> 30), on dit que l'on a une eau dure.

II.2. Principe de dosage

Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont dosés par une solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) symbolisé par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ selon les équilibres suivants :



Dans notre cas, nous considérons que les réactions (1) sont quasi totales et donc les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} seront dosés ensemble.

La fin du dosage est repérée grâce à la présence de noir d'ériochrome qui donne une coloration violette en présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et reprend sa teinte bleue lorsque la totalité des ions $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ sont sous la forme de CaY^{2-} et MgY^{2-} .

Remarque : Pour que ce dosage se fasse dans de bonnes conditions, il faut se placer en milieu tamponné (pH de l'ordre de 9,5) car la couleur de l'indicateur coloré est très sensible au pH.

II.3. Mode opératoire

1 PRÉPARATION D'UNE SOLUTION D'EDTA à 0,01 mol.l⁻¹ (solution A2)

Préparer 7 ml d'une solution d'EDTA à 0,01 mol.l⁻¹ à partir d'une solution connue et fournie d'EDTA à 0,05 mol.l⁻¹.

2 DOSAGE DE L'EAU

Dans un bécher de 250 ml, placer :

- 100 ml d'eau à analyser fournie,
- 10 ml de solution tampon pH = 10,
- 10 gouttes de noir d'ériochrome (ou 0,1 g de noir d'ériochrome).

Effectuer le dosage. Soit v ml le volume de solution A_2 utilisée. Répéter l'expérience si vous le jugez nécessaire.

3 SOLUTIONS D'EAU À DOSER : une eau minérale (type Contrexéville) peut convenir.

4 MATÉRIEL :

- burette de 25 ou 50 ml,
- fiole jaugée de 250 ml ou 500 ml,
- pipettes de 25 ml et 50 ml,
- béchers de 100 et 250 ml,
- erlens de 100, 150, 250 ml,
- éprouvette graduée de 10 ou 20 ml,
- propipette,
- agitateur magnétique et barreau aimanté.

5 PRODUITS, SOLUTIONS :

- solution A_1 d'EDTA à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$,
- noir ériochrome T
- tampon à pH 10.

II.4. Résultats - Compte rendu

1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION A_2 D'EDTA à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

Indiquez la quantité préparée et la façon de l'obtenir.

2 DÉTERMINATION DES DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES DES SOLUTIONS D'EAU.

A partir du volume v ml de solution A_2 d'EDTA versée, donnez les valeurs des titres hydrotimétriques. Comparez les valeurs trouvées.

II.5. Questions

1 Pourquoi, dans le dosage, le milieu doit-il être tamponné à un pH voisin de 9,5 ?

Pour avoir une réaction de complexation totale et éviter la précipitation parasite d'hydroxydes et des modifications structurales de l'indicateur.

2 Certains auteurs affirment que le degré hydrotimétrique peut être défini des façons suivantes :

- a) 1°TH est équivalent à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions Ca^{2+}
- b) 1°TH est équivalent à 10 g de CaCO_3 par m^3 d'eau.

Ces définitions vous paraissent-elles en accord avec la définition donnée précédemment ? Justifiez votre réponse.

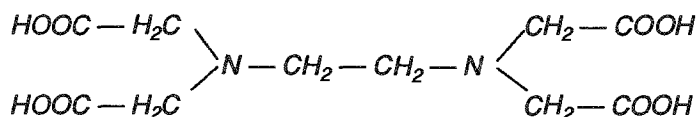
a) Oui ; $10 \text{ N} = 1^\circ \text{TH}$.

b) Oui ; la masse molaire de CaCO_3 est 100,1 g, un $^\circ \text{TH}$ correspond à 10 mg.l^{-1} . Il s'agit de la "dureté calcaire".

3 Pourquoi, si on dose 100 ml d'eau et si on utilise une solution d'EDTA à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, le degré hydrotimétrique est-il équivalent au volume v ml d'EDTA versé ? Justifiez votre réponse.

Ceci fait exactement : $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de Ca^{2+} .

4 Donnez une formule développée de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA).



III — PROLONGEMENTS

- R. Gener, B.U.P., p. 932, 1973.
- N. Berlemont, B.U.P., n° 619, décembre 1979, p. 345.
- Cours G. Charlot, Exercices Chimie analytique, Masson, 1977, tome 4.

III.1. Solution d'EDTA à 0,05 mol.l⁻¹

C'est ce qu'on appelle le complexon III ; pour avoir une solution à 0,05 mol.l⁻¹ : dissoudre 18,612 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique dihydraté dans une fiole jaugée de 1 litre ; ajuster au volume avec de l'eau distillée (ou désionisée) ; on peut le conserver en flacon de polyéthylène.

III.2. Noir ériochrome T (écriture simplifiée : NET)

On peut l'obtenir :

- par trituration à 1 % dans NaCl pur, pour analyse,
- ou en solution, à 0,2 g dans 15 cm³ de triéthanolamine et 5 cm³ d'alcool éthylique absolu.

A pH 10, le NET forme avec les ions Mg²⁺ un complexe coloré "lie-de-vin" ; sans complexe et pour 8 < pH < 12, l'indicateur est bleu.

III.3. Solution tampon 10

Dissoudre 70 g de chlorure d'ammonium pur, pour analyses, dans environ 100 cm³ d'eau distillée, ajouter 570 cm³ de solution d'ammoniaque commerciale (d = 0,90), puis compléter à 1 litre avec de l'eau distillée (ou désionisée).

III.4. La dureté calcaire

Due aux seuls ions Ca²⁺ contenus dans une eau naturelle, elle peut être évaluée à pH = 12, en présence de réactif de Patton et Reeder ; en effet, à ce pH, les ions Mg²⁺ sont précipités sous forme de Mg(OH)₂ et ne perturbent pas le dosage.

- Réactif de Patton et Reeder : triturer 1 % de réactif solide dans NaCl pur, pour analyses.
- Mode opératoire :
 - prise d'essai : 250 cm³ d'eau naturelle.
 - Ajouter 10 cm³ d'une solution de soude à 100 g/l : vérifier que le pH est au moins égal à 12, puis environ 1 pointe de spatule de réactif de Patton et Reeder.
A l'aide de la burette, verser la solution titrée de complexon III précédente jusqu'au virage de l'indicateur du "rouge bordeaux" au bleu pur.
 - Le dosage doit être effectué assez rapidement afin d'éviter la carbonatation de la solution et la précipitation alors des ions Ca²⁺ à l'état de CaCO₃ solide.

III.5. Remarque

En ce qui concerne la "dureté totale" d'une eau naturelle contenant très peu de Mg²⁺, le changement de couleur du NET est difficile à observer. Il faut opérer en présence d'une solution toute prête de complexe "EDTA-magnésium" : les ions Ca²⁺ "déplacent" une quantité équivalente d'ions Mg²⁺ (stabilité relative des complexes) et on peut ainsi améliorer la détermination du point équivalent.

Le mode opératoire est identique mais on ajoute en plus 10 gouttes de solution du complexe "EDTA-magnésium" (0,1 mol.l⁻¹, soit 3,585 g/100 cm³ d'eau distillée ou désionisée) et environ 0,2 g d'indicateur NET.

III.6. Complexation et acidité

- 1 Si l'ion est coloré, la méthode précédente n'est plus valable ; ainsi l'ion Cu²⁺ bleu donne (CuY)²⁻ bleu foncé qui gêne le dosage au NET ! On peut utiliser la pH-métrie : on dose M²⁺ par Y⁴⁻ pour donner MY²⁻ (pH constant), puis à l'équivalence le pH augmente avec la réaction Y⁴⁻ + H₂O → HY³⁻ + OH⁻. Cette méthode s'applique aux ions Ni²⁺ et Fe³⁺ (R. Gener).
- 2 Inversement le déplacement de la courbe pH = f(V) de l'EDTA (H₂Y²⁻) par la soude, en présence d'un excès de BaCl₂ permet d'accéder à la constante de complexation de BaY²⁻ (G. Charlot).

QUATRIEME PARTIE
DOSAGE DES CHLORURES (protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Aix-Marseille, 1987 ;
N. Berlemont, BUP, 1980.

I.2. Index thématique :

Réaction de précipitation, classes de première et terminale F6.

I.3. Intérêt :

Lecture d'un protocole opératoire, pouvant être facilement transformé en manipulation.

II — DOSAGE DES IONS CHLORE. (Essais des eaux, d'après la norme NF T 90-014, février 1952, éditée par l'Association Française de Normalisation — AFNOR)

Pour qu'une eau soit propre à la consommation, elle doit répondre à un certain nombre d'exigences qui ont été codifiées. Parmi celles-ci, figure un taux d'ions chlorure maximal qui ne doit pas être dépassé.

La norme française homologuée NF T90-014 fixe la méthode de dosage des ions chlorure qui doit être utilisée pour analyser l'eau : elle est reproduite ci-dessous.

II.1 Objet de la norme

La présente norme a pour objet la description d'une méthode de dosage des ions chlore présents dans les eaux.

II.2. Principe

Dosage du chlore combiné à l'état de chlorure par le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

II.3. Réactifs

- 1) Carbonate de calcium en poudre.
- 2) Acide nitrique ($\rho_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$) dilué au 1/10e.
- 3) Chromate neutre de potassium : solution à 50 g/l.
- 4) Permanganate de potassium : solution environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
- 5) Eau oxygénée.
- 6) Solution titrée de nitrate d'argent, solution obtenue par dissolution de 4,791 g de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau. 1 ml de cette solution correspond à 1 mg d'ion chlorure.
- 7) Phénolphthaléine : solution à 10 g/l dans l'alcool éthylique à 96°.

II.4. Mode opératoire

1 Préparation de la prise d'essai.

Le volume de la prise d'essai est fixé à 100 ml et la teneur en chlore doit être comprise entre 0,5 et 15 mg (soit 5 à 150 mg au litre).

Si la teneur de l'eau à analyser est inférieure à 5 mg de chlore au litre, l'échantillon est concentré de façon à amener sa teneur entre 5 et 150 mg au litre.

Si cette teneur est supérieure à 150 mg de chlore au litre, l'échantillon est dilué par addition d'eau distillée de façon à ramener sa teneur entre les limites précédemment indiquées.

2 Essai à blanc.

Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc.

3 Dosage.

3.a) Eaux naturelles neutres à la phénolphthaléine.

Ajouter, à la prise d'essai, 1 ml de solution de chromate de potassium (3). Doser avec le nitrate d'argent (6) jusqu'à virage de la coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

3.b) Eaux acides, de pH inférieur à 4.

Neutraliser avec le moins possible de carbonate de calcium (1) (environ 0,1 g) jusqu'à neutralité (pH = 7 environ). Attendre quelques minutes après l'addition du carbonate de calcium car la réaction n'est pas immédiate. Continuer le dosage comme en "a".

3.c) Eaux alcalines à la phénolphthaléine.

Ajouter de l'acide nitrique dilué (2) jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine (7). Éviter d'ajouter un excès d'acide et continuer le dosage comme en "a".

3.d) Eaux contenant des sulfures ou des sulfites.

Ces composés doivent être détruits par addition, goutte à goutte, d'une solution de permanganate de potassium (4) jusqu'à coloration rose persistante. Rendre incolore par une goutte d'eau oxygénée (5) et continuer le dosage comme en "a".

II.5. Expression des résultats

Soient :

- v le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent (6) utilisé ;
- b le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent (6) consommé par l'essai à blanc ;
- V le nombre de millilitres de la prise d'essai (100 ml) ;
- k le facteur dépendant de la concentration (eaux contenant moins de 5 mg de chlore au litre) ou de la dilution (eaux contenant plus de 150 mg de chlore au litre) subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

La teneur de l'eau en chlore sera donnée, en milliéquivalents d'ions Cl^- au litre, par l'expression :

$$(v - b) \times \frac{1000}{V \times k} \times 0,0282 \quad \text{soit, pour } V = 100 \text{ ml, } (v - b) \times \frac{0,282}{k} \text{ mé}$$

Il est rappelé que :

1 mé au litre = 35,5 mg au litre d'ions Cl^-

1 mg au litre = 0,0282 mé au litre ou 0,141 d° F.

Les couples acide-base intervenant sont $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}_{a1} = 6,4$) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_{a2} = 10,2$)

Zone de virage des indicateurs colorés :

bleu de bromophénol : 2,8-4,6

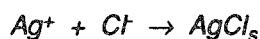
bleu de bromothymol : 6,0-7,6

phénolphthaléine : 8,3-9,9

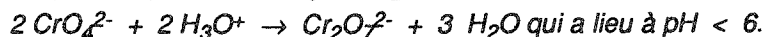
(document annexe à consulter éventuellement).

III — QUESTIONS

1 Écrire l'équation de réaction intervenant dans le dosage proprement dit, entre les ions chlorure et l'argent.



2 Lorsque l'eau à analyser est trop acide, le document suggère d'ajouter du carbonate de calcium. Expliquer le rôle de l'ion carbonate sur les ions H_3O^+ . Pourquoi exige-t-on l'utilisation de carbonate en quantité aussi faible que possible ?



Le pH augmenterait et on risquerait de précipiter $\text{Ag}(\text{OH})$ solide.

3 Si l'eau à analyser est alcaline (basique), on suggère d'ajouter de l'acide nitrique en présence de phénolphthaléine. Quel est le rôle de la phénolphthaléine ? Pourquoi la préconise-t-on plutôt que le bleu de bromophénol ou le bleu de bromothymol ?

La phénolphthaléine permet un changement de teinte franc vers les pH neutres.

4 Si l'eau à analyser contient des ions S^{2-} (sulfures) et SO_3^{2-} (sulfites), on suggère d'ajouter du KMnO_4 jusqu'à teinte rose persistante. Justifier.

Il s'agit d'oxyder les ions S^{2-} et SO_3^{2-} en SO_4^{2-} qui eux ne donneront pas de précipité avec Ag^+ , l'eau oxygénée (H_2O_2), réduisant l'excès de MnO_4^- en Mn^{2+} incolore, ne gêne pas le dosage acide-base.

IV — PROLONGEMENTS

IV.1. Dosage des Cl⁻

Une eau de robinet peut très bien convenir. A signaler qu'une eau de Contrexéville donne des résultats acceptables.

On peut suivre le dosage par conductimétrie ou par potentiométrie (électrode de référence au sulfate mercurieux ou pont salin avec électrode au calomel saturé) : la précision est moyenne.

IV.2. Dosage des SO₄²⁻

On utilise BaCl₂ (0,1 mol/l) pour 50 cm³ de prise d'essai de l'eau à analyser (eaux de Contrexéville par exemple) et le dosage est suivi par conductimétrie.

La réaction de précipitation de BaSO₄ étant assez quantitative, la précision est correcte.

CINQUIEME PARTIE

DOSAGE DU BORE DANS UNE EAU (protocole et manipulation)

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Paris, 1988.

Norme dosage Métrohm, 1970.

I.2. Index thématique :

Dosage acido-basique pH-métrie en classe de terminale.

I.3. Intérêt :

Dosage d'un acide faible.

I.4. Prolongements :

B.U.P., 1986, 684, p. 871, (J.F. Verchère).

II — PRINCIPE : DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE.

II.1. Introduction

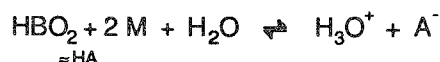
Les eaux d'alimentation contiennent rarement plus de 1 mg/l de bore et généralement moins de 0,1 mg/l, mais des concentrations plus élevées se rencontrent dans les eaux naturelles dans lesquelles le bore se trouve sous forme d'acide borique.

Le bore ¹⁰₅B est utilisé dans les centrales nucléaires pour ralentir les neutrons thermiques, formés lors de la fission de l'uranium ²³⁵₉₂U ; sa teneur est exprimée en p.p.m. (partie par million), c'est-à-dire en grammes par m³ et est de l'ordre de centaines de p.p.m. L'acide borique, noté ici HBO₂, est un acide très faible dans l'eau par suite de la réaction : HBO₂ + H₂O ⇌ BO₂⁻ + H₃O⁺ dont la constante d'acidité K_a est égale à 10^{-9,2} à 25°. C'est un acide trop faible pour être dosé directement par de la soude.

Aussi, industriellement, on opère en présence de mannitol ; il se forme un complexe qui se comporte comme un acide faible, que l'on notera par commodité HA et qui est caractérisé par une constante d'acidité sensiblement égale à 10⁻⁵ à 25°.

Le mannitol est un polyalcool (hexol) de formule CH₂OH(CHOH)₄CH₂OH, que l'on note ici M.

De ce fait l'ajout de mannitol à l'acide borique en solution aqueuse peut s'écrire schématiquement comme suit :



Ainsi on voit que le mélange acide borique-mannitol joue le rôle d'un acide faible, au sens de Brönsted, susceptible d'être titré par une solution étalon de soude.

II.2. Données utiles

H = 1,0 g.mol⁻¹ ; B = 10,8 g.mol⁻¹ ; C = 12,0 g.mol⁻¹ ; O = 16,0 g.mol⁻¹.

Indicateurs colorés acido-basiques, zone de virage de pH, par exemple : hélianthine 4,2-6,2 — phénolphthaléine 8,2-10,0 — bleu de bromothymol 6,0-7,6.

II.3. Produits

- | | |
|--|--|
| — Phénolphthaléine | — Bleu de bromothymol |
| — H ₂ SO ₄ : 0,05 mol/l (2 l) | — NaOH : 0,10 mol/l (2 l) |
| — Solution saturée de mannitol (200 g/l eau distillée) | — HBO ₂ à 0,12 mol/l (2 l). |

II.4. Matériel

- | | |
|--|------------------------------------|
| — Burette 25 ml + support | — Agitateur magnétique |
| — Pipette 10 ml, propipette | — Éprouvette à pied 100 ml |
| — Deux béchers 150 ml | — Une feuille de papier millimétré |
| — Deux vases quelconques (verre à pied, pot de yaourt) | |
| — pH-mètre : électrodes (verre + calomel) habituelles. | |

III — PROTOCOLE ET MANIPULATION

III.1. Vérification du titre de la solution R de soude à l'aide d'une solution étalon d'acide sulfurique (à 0,05 mol.l⁻¹).

- 1 Proposer un mode opératoire simple permettant de déterminer le titre (en mol.l⁻¹) de soude de la solution R.

Méthode volumétrique, laisser aux élèves l'initiative de la prise d'essai et du choix de l'indicateur coloré (bleu de bromothymol).

- 2 Indiquer avec précision les opérations effectuées.

Noter la rédaction, ici, d'un protocole clairement énoncé et donc reproductible.

- 3 Donner le titre de R et la précision du dosage.

Un titre R vérifié à 2 % près sera considéré comme correct.

III.2. Détermination du titre de la solution S d'acide borique à l'aide de la solution de soude R précédemment titrée.

1 PROTOCOLE OPÉRATOIRE

- 1.a) Dans un bécher contenant 10 ml exactement mesurés de S, ajouter 10 ml environ d'une solution saturée de mannitol ; agiter les deux solutions. Ajouter ensuite environ 80 ml d'eau distillée, puis quelques gouttes d'un indicateur acido-basique judicieusement choisi. Titrer avec de la soude R jusqu'à localiser le point équivalent V_E ml.

- 2.b) Recommencer les mêmes opérations, en titrant S par R, sans indicateur coloré mais en utilisant le pH-mètre dont vous disposez. Tracer la courbe pH = f(V ml). Déterminer le volume équivalent V_E de soude R versé.

2 CALCULS

- 2.a) Montrer que la courbe précédente permet de déterminer la valeur numérique du pK_a de l'acide complexe HA, dans les conditions expérimentales précédentes.

Tracé de la courbe pH-métrique à la demi-équivalence $\left(\frac{V_E}{2} : \frac{12}{6} = 6 \text{ ml} \right)$
pH = pK_a ≈ 5,2,
en accord avec la donnée de la littérature.

- 2.b) Démontrer que le nombre de milligrammes de bore par litre de solution S est donné par la relation numérique suivante : $m = a \times V_E$ où a est une constante numérique que l'on déterminera.
(mg/B) (ml de soude)

a = 108, si la solution de soude est exactement décimolaire.

2.c) On indiquera la précision de la méthode utilisée pour déterminer m.

On peut utiliser : $\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta V_E}{V_E}$

IV — QUESTIONS DE RÉFLEXION

- 1 Que représentent les exposants et indices suivants : a) ${}^{10}_5\text{B}$ b) ${}^{235}_{92}\text{U}$
 - a) Bore : noyau à 5 protons et 5 neutrons.
 - b) Uranium : noyau à 92 protons et 143 neutrons.
- 2 On a utilisé une solution saturée de mannitol (200 g dissous dans le minimum d'eau). Vérifier que le mannitol est en excès dans les conditions opératoires décrites en II.1.b.

[HBO₂] solution dosée diluée $\approx 0,012 \text{ mol.l}^{-1}$.
[Mannitol] dans les mêmes conditions $\approx 0,11 \text{ mol.l}^{-1}$ d'où l'excès !
- 3 A la place du mannitol, on peut utiliser le glycérol (glycérine) de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.
 - a) Donner les noms systématiques du mannitol et du glycérol.
 - b) Connaissiez-vous un autre composé possédant plusieurs fonctions alcools ? Lequel ? Donner son nom systématique et son usage courant.
 - a) Glycérol : propanetriol-1,2,3 — Mannitol : hexane hexol-1,2,3,4,5,6.
 - b) Glycol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$; éthanediol-1,2 (antigel).

SIXIEME PARTIE

DOSAGE ET CARACTÉRISATION DES PHÉNOLS DISSOUS DANS L'EAU (protocole et manipulation)

I — DOCUMENTATION

I.1. Références et prolongements :

Concours national, 1988

J. Rodier, l'Analyse de l'eau, Dunod, 1984, 1, p. 621.

R.W. Bost et F. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, p. 2368.

I.2. Index thématique :

Réactions d'oxydo-réduction en classe de première.

Chimie organique en terminale F6.

I.3. Intérêt :

Analyse progressive d'un protocole (délicat), réalisation de manipulations successives de dosages volumétriques.

II — BUT DE LA MANIPULATION

Certains rejets industriels, avant traitement d'épuration, sont susceptibles de contenir des phénols. La manipulation consiste :

- 1) à doser ces phénols (dosage volumétrique),
- 2) à synthétiser un dérivé caractéristique d'un phénol.

II.1. Notions sur les phénols.

1 LE PHÉNOL.

Le phénol ou benzénol a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ ou



En 1848, Runge découvre le phénol dans le goudron de houille et le nomme acide phénique en raison de ses propriétés légèrement acides et de sa dissolution facile dans les alcalis pour former des phénates.

Le phénol est une substance facilement oxydable (formation de pyrocatéchol ou benzènediol—1,2 et d'hydroquinone ou benzènediol-1,4), relativement peu soluble dans l'eau (6,7 % en masse).

Les solutions aqueuses de phénol sont toxiques et corrosives (la dose létale (x) du phénol est de 4,4 mg/kg pour le rat). Elles ont été employées longtemps comme désinfectant et comme antiseptique mais ces utilisations sont pratiquement abandonnées en raison, notamment, de leur influence néfaste sur l'environnement.

La concentration létale des solutions aqueuses de phénol varie entre 5 et 15 mg.l⁻¹ selon les espèces de poissons.

Les effets toxiques se manifestent sur la faune aquatique à partir de concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,2 mg.l⁻¹. Le phénol, même à très faible dose, déprécie la saveur des poissons et les rend impropres à la consommation. Le phénol inhibe l'action d'épuration biologique des colonies bactériennes des stations d'épuration.

Dans l'atmosphère des lieux de travail, la valeur maximum moyenne de la concentration en vapeur de phénol ne doit pas être supérieure à 19 mg.m⁻³.

Le phénol est utilisé à grande échelle comme intermédiaire de synthèse et pour la fabrication de matières plastiques (résines phénoliques du type bakélite).

2 LES PHÉNOLS.

De façon plus générale, un phénol a dans sa structure un groupe hydroxyle —OH lié à un atome de carbone d'un cycle aromatique, tel que le noyau benzénique.

II.2. Données numériques :

— pK_a dans l'eau : C₆H₅OH/C₆H₅O⁻ : 10,0

Couples oxydant/réducteur	E°/V	Couples oxydant/réducteur	E°/V
BrO ₃ ⁻ (aq)/Br ₂ (aq)	1,50	Br ₂ (aq)/Br ⁻ (aq)	1,08
S ₄ O ₆ ²⁻ (aq)/S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	0,09	I ₂ (aq)/I ⁻ (aq)	0,54

Note : I₂(aq) représente le diiode en solution aqueuse en présence d'ions iodure I⁻, majoritairement sous la forme d'ions triiodure I₃⁻.

— Masses molaires (M/g.mol⁻¹)

H = 1,0 ; O = 16,0 ; C = 12,0 ; Cl = 35,5 ; Br = 79,9 ; I = 126,9 ; K = 39,1 KBr = 119,0 ; KBrO₃ = 167,0 ; HCl = 36,5 ; Phénol C₆H₅-OH = 94,0 ; Vanilline = 152,1 ; Dinitro-2,4 chlorobenzène = 202,5.

III — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU PHÉNOL

Le rejet aqueux contenant des phénols a été préalablement concentré pour que la concentration en phénols permette un dosage facile. Une suite d'extractions a permis d'obtenir une solution aqueuse ne contenant que les phénols.

Soit S₀ cette solution concentrée qui vous est donnée. Il sera considéré ici que la solution S₀ contient le seul phénol de formule C₆H₅OH, en concentration de l'ordre de 10⁻² mol.l⁻¹.

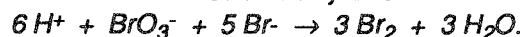
III.1 Tests qualitatifs destinés à interpréter le dosage (2 et 3).

1 TESTS EN TUBES À ESSAIS. Étude séparée de chaque réaction intervenant dans le dosage du phénol.

1.a) A 1 cm³ de solution de bromure de potassium, ajouter 1 cm³ de solution de bromate de potassium. Observer. Ajouter 1 cm³ de solution molaire de chlorure d'hydrogène. Observer, interpréter.

Br⁻ + BrO₃⁻ : rien.

Mais avec H⁺ : coloration jaune.



1.b) A 1 cm³ de solution S₀ de phénol, ajouter 1 cm³ d'eau de brome. Observer, interpréter.

Précipité blanc de tribromo-2,4,6 phénol.

Réaction de substitution.

1.c) A quelques cm³ de solution d'iodure de potassium, ajouter 1 cm³ d'eau de brome. Observer, interpréter.

Il se forme une teinte brune : Br_2 oxyde I^- en I_2 : $Br_2 + 2 I^- \rightarrow I_2 + 2 Br^-$.

2 ÉTUDE DE LA SUITE DES RÉACTIONS intervenant dans le dosage du phénol.

2.a) A 1 cm³ d'eau distillée, ajouter quelques gouttes de solution de colorant, par exemple d'hélianthine, puis 1 cm³ d'eau de brome (solution aqueuse de dibrome). Observer, interpréter.

Hélianthine décolorée.

Eau de brome décolorée.

Il ne peut s'agir que d'une réaction d'oxydation de l'hélianthine et non d'une réaction du type acide-base.

2.b) Dans un erlenmeyer de 150 cm³, introduire 10 cm³ de la solution de bromure de potassium et 50 cm³ de la solution de bromate de potassium.

Dans un deuxième erlenmeyer de 150 cm³, mettre 25,0 cm³ de la solution S₀ (contenant le phénol), 10 cm³ de solution molaire de chlorure d'hydrogène et 5 gouttes de solution d'hélianthine.

Verser à l'instant $t = 0$ le contenu du premier erlenmeyer dans le second. Noter vos observations au cours du temps pendant environ 5 min, et, en particulier, l'instant où l'hélianthine est décolorée. Observer, interpréter.

La réaction entre Br^- et BrO_3^- est lente ; le produit formé (Br_2) réagit instantanément sur le phénol pour donner des mononitrophénols.

Au bout d'un temps (40 s environ), l'hélianthine est décolorée (quand Br_2 est formé et ne donne plus de bromophénols).

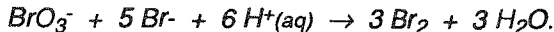
Ensuite, il se forme progressivement un précipité blanc de tribromophénol.

Enfin, la teinte jaune apparaît, à cause de Br_2 continuant à se former et qui est en excès (libre).

III.2. Dosage de la solution de bromate de potassium.

1 Dans un erlenmeyer de 500 cm³, mettre un volume de 100 cm³ d'eau distillée, ajouter 25 cm³ de solution de bromure de potassium (environ 2 mol.l⁻¹), puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique (5 mol.l⁻¹). Ajouter alors exactement 20,0 cm³ de la solution de bromate de potassium. Mélanger par agitation vigoureuse et laisser reposer pendant 30 minutes, en agitant plusieurs fois.

Rappeler ici l'équation-bilan de la réaction support du dosage (question III.1.1.a).



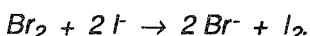
Calculer les quantités de matière des différents réactifs mis en œuvre dans la réaction de dosage ; pour la solution de bromate ajoutée, adopter ici une valeur approchée de $2,0 \times 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ; quel est le réactif en défaut par rapport aux autres ? Que pouvez-vous en déduire sur la précision des mesures de volumes des autres solutions employées ? Quels instruments de mesure de volumes les mieux adaptés reprenez-vous ?

2

Réactif	Br^-	BrO_3^-	$H^+(aq)$
Quantité de matière (en mmol)	50	0,40	50
Réactif en défaut (mettre x dans sa colonne)		x	
Précision nécessaire (faible ou grande)	faible	grande	faible
Instrument de mesure de volume	éprouvette à pied	pipette jaugée	éprouvette à pied

Introduire dans la solution 25 cm³ d'une solution d'iodure de potassium (environ 1,2 mol.l⁻¹). Mélanger et laisser reposer 15 minutes en agitant deux ou trois fois.

Rappeler l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lors de l'addition d'ions iodure (III.1.1.c).



Calculer la quantité de matière d'ions iodure ajoutée. Commenter la valeur trouvée.

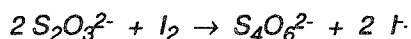
$$25 (cm^3) \times 1,2 (mol.l^{-1}) = 30 mmol (I^-).$$

Quel instrument de mesure du volume de sa solution le mieux adapté pouvez-vous en déduire ?

Éprouvette à pied.

- 3 Doser la solution dans l'erlenmeyer par une solution 0,100 mol.l⁻¹ de thiosulfate de sodium. Soit V₂ le volume versé à l'équivalence.

Dans les conditions du dosage, les ions thiosulfate sont transformés en ions tétrathionate S₄O₆²⁻. Écrire la demi-équation électronique concernant les ions thiosulfate et l'équation-bilan de la réaction des ions thiosulfate.



Indiquer la valeur V₂ du volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence.

V₂/cm³ : 1^{er} essai 2^e essai Valeur retenue : 21,5

Calculer la concentration molaire C de la solution de bromate.

A l'équivalence : $n/S_2O_3^{2-} = 2 n/I_2$

Or : $n/I_2 = n/Br_2$ et $n/Br_2 = 3 n/BrO_3^-$

Donc : $n/S_2O_3^{2-} = 6 n/BrO_3^-$

Soit : $C/BrO_3^- = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Pourquoi le dibrome n'est-il pas dosé directement par le thiosulfate de sodium ?

Br₂ oxyderait S₂O₃²⁻ en S₄O₆²⁻ et SO₄²⁻ et cela ne nous donnerait pas une équation-bilan connue.

Justifier le choix du réactif en défaut par rapport aux autres dans la première réaction (III.1.1.a), compte tenu du dosage final par le thiosulfate.

Si (BrO₃⁻) >> (Br) : I⁻ serait oxydé en I₂ et l'iode formé ne pourrait plus être relié au Br₂ formé en excès après réaction sur le phénol.

(H⁺) doit être en excès, pour déplacer la réaction.

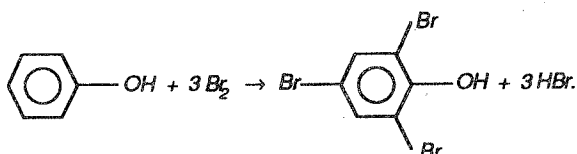
III.3. Dosage de la solution contenant le phénol.

Opérer comme ci-dessus (paragraphe III.2) en remplaçant les 100 cm³ d'eau distillée par un volume V₀ = 25,0 cm³ de solution S₀ (contenant le phénol) auquel est ajouté un volume de 75 cm³ d'eau distillée. Soit V₁ le volume versé à l'équivalence.

Indiquer la valeur V₁ du volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence.

V₁/cm³ : 1^{er} essai 2^e essai Valeur retenue : 6,75.

Écrire l'équation bilan de la réaction globale à laquelle participe le phénol.



Justifier l'expression donnant la concentration massique en phénol de la solution S₀ :

$$\rho/\text{g.l}^{-1} = 1,567(V_2 - V_1)/V_0$$

(V₀ = 25,00 cm³ est le volume de la solution S₀ contenant le phénol à doser).

Calculer intermédiairement la quantité de phénol dosée.

$$\text{Témoin sans PhOH: } n_2/S_2O_3^{2-} = 2 n_0/Br_2 = 6 n/BrO_3^- = 0,100 V_2$$

$$\text{avec PhOH: } n_1/S_2O_3^{2-} = 2 n/Br_2 = 2[n_0/Br_2 - 3 n/PhOH] = 0,100 V_1$$

$$n/PhOH \text{ (en mmole)} = (V_2 - V_1) \times \frac{0,100}{6}$$

$$C/PhOH = \frac{V_2 - V_1}{V_0} \times \frac{0,100}{6}$$

(mol.l⁻¹)

$$\text{soit : } \rho/PhOH \text{ (g/l)} = 1,567 \left(\frac{V_2 - V_1}{V_0} \right) \quad \text{cf. : } M_{PhOH} = 96 \text{ g.mol}^{-1}$$

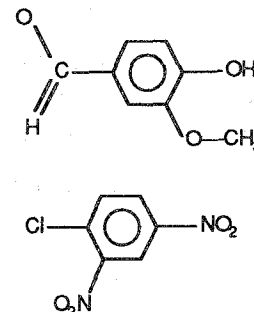
Donner la valeur de cette concentration déduite de vos dosages.

$$\rho \approx 0,92 \text{ (si } V_1 = 21,5 \text{ cm}^3 ; V_2 = 6,75 \text{ cm}^3 ; V_0 = 25 \text{ cm}^3 \text{)}.$$

IV — PRÉPARATION D'UN DÉRIVÉ CARACTÉRISTIQUE D'UN PHÉNOL.

IV.1. Principe

- 1 Le phénol caractérisé dans cette manipulation est la **vanilline**, de formule :
- 2 Ce phénol noté $\text{Ar}-\text{OH}$ est transformé en milieu très basique en ion phénolate plus réactif que le phénol. L'ion phénolate est mis à réagir sur un dérivé halogéné noté $\text{R}-\text{X}$: $\text{ArO}^- + \text{R}-\text{X} \rightarrow \text{Ar}-\text{O}-\text{R} + \text{X}^-$.
- 3 Le dérivé halogéné utilisé est le dinitro-2,4 chlorobenzène, de formule :
Quels groupes caractéristiques (ou groupes fonctionnels) possède la structure de la molécule de vanilline ? A quelles classes de composés (ou fonctions chimiques) correspondent-ils ?

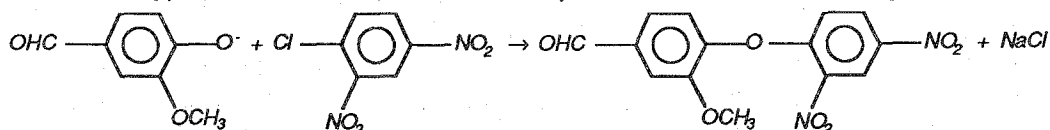


Phénol

Aldéhyde

Éther-oxyde.

Donner la structure du produit organique préparé, en admettant qu'il se forme selon le schéma indiqué. Quel est le type de réaction de l'action de l'ion phénolate sur le dérivé halogéné ?



Substitution nucléophile aromatique.

IV.2. Mode opératoire

- 1 Dans un ballon de 250 cm³, introduire successivement 4,05 g de dinitro-2,4 chlorobenzène, puis 60 cm³ d'éthanol à 95 %. Agiter jusqu'à dissolution, en chauffant le ballon dans de l'eau chaude contenue dans une capsule.
- 2 Dans un erlenmeyer de 150 cm³, introduire 10 cm³ de solution aqueuse, 2 mol.l⁻¹ d'hydroxyde de sodium, puis 3,04 g de vanilline. Agiter jusqu'à dissolution. Puis ajouter le contenu de cet erlenmeyer dans le ballon contenant la solution de dinitro-2,4 chlorobenzène. Il se développe une intense coloration. Calculer les quantités de matière des réactifs mis en jeu.

Réactif	vanilline	OH	dérivé halogéné
Quantité de matière (en mol)	0,02	0,02	0,02

- 3 Adapter un réfrigérant ascendant, puis **porter au reflux** de l'éthanol par chauffage au moyen d'un chauffe-ballon électrique pendant **30 minutes**. L'intense coloration aura, sinon disparu, du moins été nettement atténuée.
- 4 Après refroidissement, ajouter au mélange réactionnel 60 cm³ d'eau distillée : le produit organique de la réaction précipite. Le recueillir par filtration sur entonnoir de Büchner. Bien le laver à l'eau distillée (versée sur le produit dans le filtre de Büchner), puis l'essorer (laisser agir la trompe à eau quelques instants ; le tasser avec le bout plat d'un agitateur de verre ou un bouchon de verre). Recueillir le produit sur un papier filtre, le sécher avec ce papier filtre et le mettre dans une coupelle préalablement tarée. Porter cette coupelle avec un papier avec votre nom à l'**étuve** et l'y laisser environ **30 minutes**.
- 5 Déterminer par pesée la masse de produit organique obtenu et sa température de fusion au banc Kofler. Remettre le produit avec l'indication de votre nom.

IV.3. Résultats

Masse de produit : $m \approx 3,9 \text{ g}$

Quantité de produit : $n = 22 \text{ mmol}$.

Température de fusion : $F = 124^\circ \text{C}$ (F/littérature = 132°C ; il faudrait purifier le produit obtenu)

Rendement de la synthèse : $R \approx 50 \text{ \%}$ estimé.

SEPTIEME PARTIE

DOSAGE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS L'EAU
(manipulation et protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Clermont-Ferrand, 1988.

Texte de concours à l'École Centrale, 1988, pour l'interprétation.

I.2. Index thématique :

Réactions d'oxydo-réduction, classe de première.

I.3. Intérêt :

La manipulation est difficile.

II — INTRODUCTION

Le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau est un problème d'une importance pratique considérable.

La mesure de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau des rivières, l'eau potable, les eaux d'égout ou de rejet industriel est en relation étroite avec les problèmes de pollution. Par ailleurs, l'oxygène dissous dans l'eau d'alimentation des centrales électriques et, en particulier, des centrales nucléaires, est à l'origine de phénomènes de corrosion d'autant plus sérieux que les températures sont plus élevées.

Il existe une grande variété de procédés physico-chimiques parmi lesquels une méthode volumétrique, celle proposée par Winkler en 1888. Quoique centenaire, elle est encore utilisée pour l'étalonnage et le contrôle de méthodes plus récentes telles que absorptiométrie, conductimétrie, chromatographie, etc.

III — MODE OPÉRATOIRE

On se propose de doser l'oxygène dissous dans l'eau du robinet.

Pour limiter autant que possible les variations de volume du système, les réactifs sont ajoutés sous forme solide. les variations de pH sont provoquées par addition de pastilles de soude ou d'acide sulfurique concentré.

- 1 Remplir d'eau à ras bord un erlenmeyer rodé de 250 cm³ contenant deux billes de verre. Le placer dans un cristalliseur pour maîtriser les débordements.
Introduire dans l'eau 7 pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II). Boucher rapidement l'erlenmeyer en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur. Agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs, attendre environ 30 min. On observe un précipité brun.
- 2 Ouvrir l'erien, verser immédiatement de l'acide sulfurique concentré, homogénéiser.
Ajouter 3 g d'iodure de potassium, homogénéiser, agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide, le précipité brun disparaît totalement.
- 3 Prélever 50 ml de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium 1,25.10⁻² mol.l⁻¹.

Données :

Potentiels redox standard en volts :

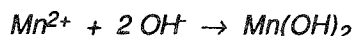
Mn(III)/Mn(II)	O ₂ /H ₂ O	I _{2aq} /I ⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻
1,51 (pH = 0)	1,23 (pH = 0)	0,62	0,09
0,13 (pH = 14)	0,39 (pH = 14)		

Masses molaires en g.mol⁻¹ : Mn = 55, Cl : 35,5.

On suppose qu'il n'y a pas d'ions Mn⁴⁺.

III.1. Analyse de la première étape

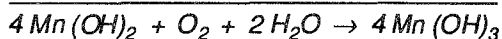
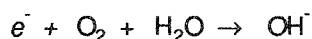
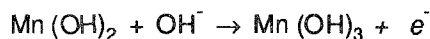
- 1 Écrire la réaction de la soude sur le manganèse (II).



Le composé obtenu est-il soluble dans l'eau ?

Non.

- 2 En admettant que le manganèse (II) est oxydé par l'oxygène dissous en manganèse (III), compléter et équilibrer les équations suivantes :



- 3 Sachant que les potentiels redox des deux couples dépendent du pH (voir données), justifier l'addition de soude.

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ[\text{Mn(III)/Mn(II)}]$, seulement en milieu basique.

- 4 Pourquoi doit-on attendre 30 minutes avant de passer à la deuxième étape ?

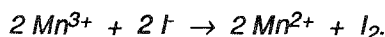
Réaction lente.

III.2. Analyse de la deuxième étape

- 1 Après passage en milieu acide, sous quelle forme se trouve Mn (III) ?

Mn^{3+} .

- 2 Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le manganèse (III) et l'ion iodure en milieu acide.

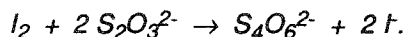


- 3 Le diiode est peu soluble dans l'eau, connaissez-vous un moyen pour le solubiliser ?

Dans un excès d'iodure.

III.3 Analyse de la troisième étape

- 1 En ajoutant le thiosulfate, la coloration de l'iode disparaît progressivement. Écrire l'équation-bilan.



- 2 Lorsque la teinte de la solution est jaune pâle, on ajoute environ 1 ml d'un réactif caractéristique du diiode :

- Nom de cet indicateur ;
- Changement de couleur indiquant la fin de la réaction.

L'empois d'amidon qui vire du bleu foncé à l'incolore.

III.4. Analyse d'un résultat

Le dosage d'un échantillon, en suivant le protocole ci-dessus, a donné : $V(\text{thiosulfate}) = 20 \text{ cm}^3$.

- 1 Calculer la teneur en oxygène dissous de l'échantillon exprimée.

Les stoechiométries sont : $1 \text{O}_2 = 4 \text{Mn(II)} = 2 \text{I}_2 = 4 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

a) en mol.l^{-1} : $\frac{1,25 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{4} = 1,25 \cdot 10^{-3}$

b) en mg.l^{-1} : $32 \times 1,25 \cdot 10^{-3} = 40$

(Il semble que l'eau contienne habituellement moins de dioxygène dissous).

- 2 A quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, cela correspond-il ?

$22,4 \times 1,25 \cdot 10^{-3} = 28 \text{ cm}^3 \text{ de dioxygène.}$

- 3 Quelle masse minimale de chlorure de manganèse (II) doit-on utiliser pour que ce dosage soit possible ?

$$\underset{\text{stoechiométrie}}{4} \cdot [(55 + 71) \times 1,25 \cdot 10^{-3}] \cdot \underset{\text{dilution}}{\frac{1}{4}} = 0,158 \text{ g}$$

IV — PROLONGEMENTS

Une construction du diagramme potentiel-pH (simplifié) du système du manganèse (limité aux degrés II et III) peut être effectuée dans les classes de terminale F6.

L'intérêt de la méthode de Winkler réside dans le fait de réaliser une réaction thermodynamiquement favorable (oxydation de I^- par O_2) mais cinétiquement lente : en passant par Mn (III) qui joue le rôle de "catalyseur", O_2 dissous oxyde Mn (II) en Mn (III) en milieu basique, Mn (III) formé oxyde I^- introduit en I_2 et redonne Mn^{2+} en milieu acide.
L'iode est dosé simplement par le thiosulfate.

HUITIEME PARTIE

DÉTERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

I — DOCUMENTATION

I.1. Références :

Nantes, 1988.

Norme AFNOR : NFT 90-101 (octobre 1988).

Bulletin Enseignement Agricole, novembre 1988.

I.2. Index thématique :

Dosage d'oxydo-réduction, classe de première.

I.3. Intérêt :

Manipulation d'oxydo-réduction intéressante mais délicate à reproduire et à interpréter en première.

II — DÉFINITION

Une eau n'est pas propre à la vie des poissons si elle ne contient pas assez de dioxygène dissous. Toute substance qui se combine chimiquement à cet oxygène entraîne une consommation parasite. Son oxydation au dichromate de potassium permet de mesurer la teneur de l'eau en prédateur d'oxygène : c'est le test de la "demande chimique en oxygène". Ce sont les composés organiques qui entraînent la plus grande D.C.O. et plus de la moitié de ces composés viennent des égouts. D'où l'importance de leur assainissement.

La demande chimique en oxygène (D.C.O.) est la concentration massique, exprimée en mg/l, en dioxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'un échantillon d'eau est traité avec cet oxydant dans des conditions définies.

III — PRINCIPE

L'oxydation est réalisée par un excès de dichromate de potassium en milieu acide, à l'ébullition, en présence de sulfate d'argent (jouant le rôle de catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (II) (formant avec les ions chlorure un complexe).

L'excès de dichromate est déterminé à l'aide d'une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

La méthode décrite est extraite de la norme française (Norme AFNOR T90-101, octobre 1988).

IV — MODE OPÉRATOIRE

IV.1. Oxydation de l'échantillon d'eau par un excès connu de dichromate de potassium

- 1 Introduire un volume $V_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ d'eau à analyser dans un ballon de 250 cm^3 , contenant déjà 0,4 g de sulfate de mercure en cristaux (attention, **poison** : ne pas toucher avec la peau). Ajouter $5,00 \text{ cm}^3$ de solution de dichromate de potassium de concentration $C(K_2Cr_2O_7) = 0,0400 \text{ mol.l}^{-1}$. Ajouter, lentement et avec précaution, 15 cm^3 d'une solution A (donnée déjà préparée) d'acide sulfurique concentré contenant du sulfate d'argent en agitant soigneusement le ballon d'un mouvement circulaire et en le refroidissant sous l'eau courante froide de façon à éviter toute perte de substances organiques volatiles.
- 2 Introduire dans le ballon quelques grains de pierre ponce, adapter le réfrigérant graissé au ballon et faire bouillir pendant environ une heure (adapter l'allure de l'ébullition pour que la condensation des vapeurs ait lieu dès la partie inférieure du réfrigérant).

Note 1 : Faire le dosage IV.2. pendant la durée de l'ébullition.

Note 2 : La solution A est obtenue en ajoutant 10 g de Ag_2SO_4 à 40 cm^3 d'eau, puis on ajoute, par petites portions, 960 cm^3 d'acide sulfurique concentré commercial ($d = 1,83$). On agite et on laisse reposer 1 à 2 jours !

IV.2. Dosage de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium

- 1 Dans un bécher de 250 cm^3 , diluer 5,00 cm^3 de solution de dichromate à environ 100 cm^3 avec de l'acide sulfurique à 4 mol.l^{-1} .
- 2 Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence de 2 gouttes de la solution de ferroïne [tris(phénanthroline-1,10) fer (II), $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, indicateur coloré d'oxydoréduction]. A l'équivalence la solution passe du vert au rouge lie de vin ; soit alors V_1 , le volume versé. Faire constater par le professeur l'appréciation de l'équivalence et la lecture du volume équivalent (délicat).

Note 3 : La solution de fer (II) est obtenue en dissolvant 47,0 g de sel de Mohr dans de l'eau ; on ajoute 20 cm^3 d' H_2SO_4 concentré, on refroidit et on dilue à 1 litre.

Note 4 : La ferroïne est une solution commerciale mais on peut la préparer (voir Norme).

IV.3. Dosage de l'excès de dichromate

- 1 Laisser refroidir le mélange obtenu en IV.1.2. Le processus peut être accéléré en utilisant un cristalliseur rempli d'eau et de glace. Transvaser dans un bécher de 250 cm^3 en recueillant l'eau de rinçage du ballon dans le bécher. Étendre le mélange à 75 cm^3 environ avec de l'eau distillée, en maintenant le bécher dans l'eau glacée, lentement, en faisant couler l'eau le long de la paroi du bécher incliné, en évitant toute éclaboussure.
- 2 Doser comme en IV.2.2. Soit V_3 le volume versé à l'équivalence. Faire constater par le professeur l'appréciation de l'équivalence et la lecture du volume équivalent (délicat).

V — COMPTE RENDU

V.1.

- 1 Donner la formule du sulfate d'argent.

Ag_2SO_4 .

- 2 L'ion mercure (II) donne avec des ions chlorure des complexes tels que HgCl_p^{2-p} , de nombre de charge Z, principalement pour $p = 1, 2$ ou 4. Déterminer les nombres de charge Z. Pourquoi convient-il de former ces complexes avec d'éventuels ions chlorure de l'eau étudiée ?

HgCl^+ : cation chloromercure (II) ;

HgCl_2 : chlorure de mercure (II) ;

HgCl_4^{2-} : anion tétrachloromercurate (II).

La formation de ces complexes évite la précipitation de AgCl solide.

- 3 Faire le schéma complet du montage. Justifier le sens du branchement du réfrigérant et l'emploi d'un réfrigérant à boules plutôt que celui d'un réfrigérant droit.

Alimentation en eau par le bas d'un réfrigérant à boules (meilleures conditions d'obtention de l'équilibre liquide-vapeur).

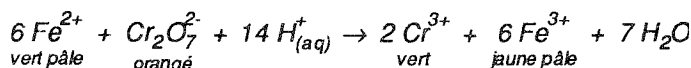
V.2.

- 1 La solution de fer (II) a été préparée en dissolvant 47,0 g de sulfate de fer (II) et d'ammonium hydraté de formule $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans 1000 cm^3 d'eau distillée. Quel est le nom usuel de ce sel ? Calculer la concentration c_0 en ions fer (II) de la solution préparée.

Sel de Mohr.

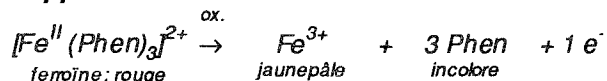
$$c_0 = \frac{m}{M.V} = 0,120 (\text{mol.l}^{-1})$$

- 2 Ecrire l'équation de la réaction du dosage des ions dichromate par les ions fer (II). Expliquer les changements de couleur de la solution lors du dosage.



La couleur initiale de la solution est orange ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) mais, en présence de ferroïne, la solution (de la burette !) est rouge. Alors, dans le vase réactionnel, la teinte va évoluer grâce à $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxydant ; la solution réactionnelle dosée passe de l'orangé au vert ; à l'équivalence, à la première goutte de $\text{Fe}^{(II)}$ en excès, la solution passe au rouge !

Rappel :



On peut admettre que la ferroïne en présence d'oxydant se décomplexe et s'oxyde en Fe^{3+} ; à l'équivalence : il y a recombinaison de l'orthophénantroline (Phen) libérée avec les ions $\text{Fe}^{(II)}$ en ferroïne.

- 3 Déterminer la concentration c_0 en ions fer (II) de la solution préparée déduite du dosage (2.). Comparer à la valeur c'_0 .

$$V_1 \approx 10,6 \text{ cm}^3.$$

$$\text{A cette équivalence : } (6 c / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot (V / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = (c_0 / \text{Fe}^{2+}) \cdot V_1$$

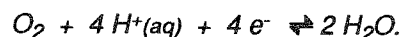
$$\text{Donc : } c_0 = 0,113 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

$$\text{On trouve : } c_0 < c'_0$$

Cf. : oxydation de $\text{Fe}^{(II)}$ par O_2 dissous dans l'eau, d'où nécessité d'étalonner $\text{Fe}^{(II)}$.

V.3.

- 1 Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant à la réduction du dioxygène ; en déduire l'équivalence entre les quantités de dioxygène et de dichromate consommés pour oxyder les substances réductrices présentes dans l'eau étudiée.



$$\text{Il vient : } 4 n_{\text{O}_2} = 6 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = n_{e^-}.$$

- 2 Justifier l'expression permettant le calcul de la DCO :

$$\text{DCO/mg.l}^{-1} = 8000 \cdot (c_0 / \text{mol.l}^{-1}) (V_2 - V_3) / V_0$$

V_2 étant le volume de solution de fer (II) nécessaire au dosage de 5,00 cm^3 de la solution de dichromate en milieu acide. Calculer V_2 . Application.

$$\text{L'équivalence donne : } V_3 = 8,1 \text{ cm}^3 \quad (V_2 \approx V_1 \text{ en pratique}).$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Soit : } & n_{e^-} & + & c_0 \cdot V_3 & = & 6 c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \\
 & \text{substances} & & \text{ions Fe (II)} & & \text{ions Cr}_2\text{O}_7^{2-} \\
 & \text{oxydables} & & & & \\
 & \left(4 n_{\text{O}_2} \right) & & & &
 \end{array}$$

$$\text{or : } n_{\text{O}_2} = c_0 (V_2 - V_3)$$

$$\text{D.C.O. /mg.l}^{-1} = \frac{1000 \times 32 \cdot (V_2 - V_3) \cdot c_0}{4 \cdot V_0} = 8000 \cdot c_0 \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_0}$$

$$\text{numériquement : } \text{D.C.O.} \approx 220 \text{ mg.l}^{-1}.$$

VI — PROLONGEMENTS

VI.1. Demande chimique en oxygène (DCO) (Bulletin de l'APEPA — Enseignement Agricole - novembre 1988)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommé par les matières réductrices (organiques ou minérales) d'une eau, lorsque celle-ci est traitée par un oxydant fort, le dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en milieu acide, dans des conditions précisées par une norme.

L'oxydation est extrêmement poussée puisque son rendement atteint 95 % pour la plupart des matières organiques.

L'intérêt de cette donnée est de fournir une indication concernant la teneur en matières réductrices susceptibles d'appauvrir le milieu en oxygène.

1 REMARQUES

- La détermination de la DCO et celle de l'oxydabilité au permanganate de potassium ont des buts identiques ; les résultats ne sont cependant pas semblables étant donné les différences entre les réactifs et entre les méthodes.
- La DBO 5 (demande biochimique en oxygène) permet également d'évaluer la teneur en matières réductrices mais le mécanisme des réactions est totalement différent puisqu'il s'agit d'une oxydation biochimique.

2 PRINCIPE

Sous l'action des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide, le carbone des matières organiques est oxydé à l'état de dioxyde de carbone CO_2 .

Pour catalyser la réaction, on ajoute du sulfate d'argent (2Ag^+ , SO_4^{2-}) ; d'autre part, les ions chlorure Cl^- éventuellement présents sont gênants ; on les fixe par addition de sulfate mercurique (Hg SO_4), il se forme du chlorure mercurique Hg Cl_2 .

3 DOSAGE DU DICHROMATE DE POTASSIUM

L'eau est traitée par un excès de dichromate de potassium ; pour déterminer la quantité de ce produit restant après réaction, on utilise une solution de sel de Mohr (sulfate de fer et d'ammonium FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $6 \text{H}_2\text{O}$).

On verse la solution de sel de Mohr dans la solution oxydante additionnée de 2 ou 3 gouttes de ferroïne (indicateur contenant de l'orthophénanthroline) ; dès la disparition totale des ions dichromate, les ions fer Fe^{2+} ajoutés donnent une coloration brun-rouge avec l'orthophénanthroline.

VI.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) (Essai des eaux, d'après la norme française NF T90-101, octobre 1988)

1 ANALYSE

La présente norme s'adresse aux laboratoires ayant à déterminer la demande chimique en oxygène (DCO) d'échantillons d'eau. Elle est susceptible de servir de base de référence dans la réglementation française relative à la qualité des eaux.

Descripteurs : Thésaurus International Technique (essai des eaux, eau, qualité, demande chimique en oxygène).

2 MODIFICATIONS

Par rapport à la précédente édition, diminution de la quantité de prise d'essai soumise à l'analyse et, en conséquence, des quantités de réactifs utilisées.

3 DÉFINITION

La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration, exprimée en milligrammes par litre, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies [1 mole de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est équivalente à 1,5 mole d'oxygène (O_2)].

4 PRINCIPE

Ébullition à reflux, dans les conditions définies dans la présente norme, d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorure.

Détermination de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

5 RÉACTIFS

Avertissement : La mise en œuvre de la méthode implique l'utilisation à chaud de solutions concentrées d'acide sulfurique et de dichromate de potassium et l'emploi de composés toxiques comme les sulfates d'argent et de mercure (II) et les sels de chrome.

En conséquence, toutes les précautions nécessaires de sécurité doivent être prises lors des manipulations (port de vêtements de protection, travail sous hotte aspirante, etc.).

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou

de l'eau de pureté équivalente. Contrôler la qualité de l'eau et des réactifs en effectuant des essais à blanc (voir VI.2.8.b) et des essais témoins (voir VI.2.8.c). Dans certains cas, la qualité de l'eau peut être améliorée en la redistillant à partir d'une solution acide de dichromate de potassium ou de permanganate de potassium en utilisant un appareillage de distillation entièrement en verre.

5.a) Acide sulfurique concentré ($\rho \approx 1,83 \text{ g/ml}$).

5.b) Acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 4 \text{ mol/l}$.

Ajouter à environ 500 ml d'eau, avec précautions et par portions, 220 ml d'acide sulfurique (5.a). Laisser refroidir et diluer à 1000 ml.

5.c) Acide sulfurique-sulfate d'argent

Ajouter 10 g de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) à 40 ml d'eau. Ajouter avec précautions et par portions, 960 ml d'acide sulfurique (5.a). Agiter et laisser reposer 1 à 2 jours.

5.d) Sulfate de fer (II) et d'ammonium, solution titrée $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}] \approx 0,12 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 47,0 g de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté dans de l'eau. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (5.a), refroidir et diluer à 1000 ml.

Cette solution doit être étalonnée journellement de la manière suivante : diluer 5,0 ml de la solution étalon de dichromate de potassium (5.f) à environ 100 ml avec de l'acide sulfurique à 4 mol/l (5.b). Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (5.d), en présence de 2 à 3 gouttes de la solution d'indicateur ferroïne (5.h). La concentration c , exprimée en moles par litre de la solution de sulfate de fer (II) et

d'ammonium est donnée par la formule :
$$c = \frac{5,0 \cdot 0,040 \cdot 6}{V} = \frac{1,2}{V}$$

où V est le volume, en millilitres, de solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium consommé.

5.e) Sulfate de mercure (II) (HgSO_4) en cristaux.

5.f) Dichromate de potassium, solution étalon, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,040 \text{ mol/l}$ contenant le sulfate de mercure (II).

Dissoudre 80 g de sulfate de mercure (II) (5.e). Laisser refroidir et ajouter 11,767 g de dichromate de potassium, préalablement séché à 105°C pendant 2 h. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au volume.

La solution est stable pendant un mois.

Remarque : Afin de minimiser l'utilisation de sulfate de mercure (II), excepté dans les cas d'absolue nécessité, la solution de dichromate peut être préparée sans sel de mercure. Dans ce cas, ajouter 0,4 g de sulfate de mercure (II) à la prise d'essai avant l'addition du dichromate (5.f) en VI.2.8.d et agiter soigneusement.

5.g) Hydrogénophthalate de potassium, solution de référence $c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2,0824 \text{ mmol/l}$.

Dissoudre 0,4253 g d'hydrogénophthalate de potassium préalablement séché à 105°C , dans de l'eau et diluer à 1000 ml dans une fiole jaugée.

La solution a une valeur théorique de DCO de 500 mg/l. Elle reste stable au moins une semaine si elle est conservée à 4°C .

5.h) Ferroïne, solution d'indicateur.

Dissoudre 0,7 g de sulfate de fer (II) ($\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$) dans de l'eau. Ajouter 1,50 g de phénanthroline-1,10 monohydratée et agiter jusqu'à dissolution. Diluer à 100 ml.

Cette solution est disponible dans le commerce.

5.i) Granulés régulateurs d'ébullition.

Nettoyer les granulés comme décrit en VI.2.6.a.

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire et

6.a) Appareil à reflux constitué d'une fiole, d'un tube ou d'un ballon à fond plat de 250 ml environ, à col rodé, surmonté d'un réfrigérant adaptable et dimensionné de façon à éviter toute perte significative de matériaux volatils.

Nettoyer l'appareil par ébullition à reflux de mélanges fraîchement préparés de 5 ml de solution de dichromate de potassium (VI.2.5.f), de 15 ml de solution d'acide sulfurique-sulfate d'argent (VI.2.5.c) et de 10 ml d'eau distillée.

Il est conseillé de réserver cet appareillage à la seule détermination de la DCO.

6.b) Manchon chauffant, plaque chauffante ou tout autre équipement équivalent permettant de porter le mélange d'essai à ébullition à reflux en moins de 10 min. S'assurer que le dispositif utilisé ne provoque pas de surchauffe locale.

6.c) Burette de précision, de 10 ml de capacité, graduée en 0,02 ml (voir la norme NF B 35-301). Toute la verrerie utilisée doit être soigneusement lavée et conservée à l'abri de la poussière.

7 ÉCHANTILLONNAGE

Les échantillons pour laboratoire doivent être prélevés de préférence dans des flacons en verre, des flacons en polyéthylène pouvant également convenir. Analyser les échantillons dès que possible après le prélèvement. Si l'échantillon doit être conservé avant l'analyse, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (VI.2.5.b) par litre d'échantillon et stocker entre 0 et 5° C. Agiter les flacons et s'assurer que leur contenu soit bien homogénéisé avant de prélever une prise d'essai pour l'analyse ou d'effectuer des dilutions éventuelles.

8 MODE OPÉRATOIRE

8.a) PRISE D'ESSAI

Introduire, dans l'appareil à reflux (VI.2.6.a), 10,0 ml de l'échantillon pour analyse (VI.2.7). Si la valeur de la DCO de l'échantillon est supposée excéder 700 mg/l, procéder à une dilution de manière à obtenir une valeur de la DCO comprise entre 350 et 700 mg/l.

Avant le prélèvement de la prise d'essai, l'échantillon doit être soigneusement homogénéisé par un moyen approprié (agitation, ultrasons, etc.). Dans le cas où l'on prélève à l'aide d'une pipette, utiliser une pipette de 10 ml à un trait de classe B (voir NF B 35-305) ayant un faible temps d'écoulement. Dans le cas où l'on ne peut pas procéder par pipetage du fait de la trop grande quantité de matières en suspension, procéder à des dilutions ou utiliser une fiole jaugée à ouverture large.

8.b) ESSAI À BLANC

Effectuer un essai à blanc parallèlement à la détermination, en suivant le même mode opératoire que pour l'essai VI.2.8.d) mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée ou de pureté équivalente.

La consommation de la solution de dichromate de potassium lors de l'essai à blanc ne doit pas excéder 0,1 ml. Dans le cas contraire, il convient de rechercher l'origine de cette valeur élevée et d'y remédier, notamment en utilisant d'autres réactifs et en vérifiant la propreté de la verrerie.

8.c) ESSAI TÉMOIN

Vérifier régulièrement la technique opératoire, de même que la pureté des réactifs et la propreté de la verrerie, par analyse de 10,0 ml de la solution de référence (VI.2.5.g) en suivant le même mode opératoire que pour la prise d'essai (VI.2.8.d).

La demande chimique en oxygène théorique de cette solution est de 500 mg/l ; le procédé expérimental est satisfaisant si on obtient au moins 96 % de cette valeur.

Dans ce cas également, un essai à blanc doit être effectué en parallèle comme indiqué en VI.2.8.b.

8.d) DÉTERMINATION

Ajouter 5,0 ml de la solution de dichromate de potassium (VI.2.5.f) et quelques granulés régulateurs d'ébullition (VI.2.5.i) à la prise d'essai et homogénéiser soigneusement.

Remarque : Dans le cas où le sulfate de mercure (II) n'a pas été ajouté lors de la préparation de la solution de dichromate (VI.2.5.f), ajouter à la prise d'essai 0,4 g de sulfate de mercure (II) (VI.2.5.e) avant d'introduire les 5,0 ml de dichromate de potassium.

Ajouter, lentement et avec précaution, 15 ml d'acide sulfurique-sulfate d'argent (VI.2.5.c) en agitant soigneusement la fiole d'un mouvement circulaire et en la refroidissant sous l'eau courante froide ou dans un bain de glace fondante de façon à éviter toute perte de substances organiques volatiles.

Relier le réfrigérant à la fiole et porter à ébullition à reflux pendant 2 h. Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans la fiole. Débrancher le réfrigérant de la fiole, compléter à environ 75 ml avec de l'eau et refroidir à température ambiante.

Titre l'excès de dichromate avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (VI.2.5.d), en présence de 1 ou 2 gouttes de la solution d'indicateur à la ferroïne (VI.2.5.h).

Remarque 1 : Le mélange réactionnel doit bouillir doucement, sans soubresauts. Des soubresauts indiquent une surchauffe locale de la solution, ce qui peut conduire à des résultats erronés. Ils peuvent être dus à un chauffage trop intense ou à des granulés régulateurs d'ébullition inefficaces.

Remarque 2 : La consommation de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium doit être inférieure ou égale à 10 ml.

Remarque 3 : Bien que la quantité de ferroïne ne soit pas critique, elle doit demeurer aussi constante que possible. Noter comme point de virage le changement brusque de couleur du bleu-vert au brun-rouge, même si le bleu-vert réapparaît au bout de quelques minutes.

9 EXPRESSION DES RÉSULTATS

La demande chimique en oxygène, DCO, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule :

$$DCO = \frac{8000 c (V_1 - V_2)}{V_0}$$

où :

- c est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium calculée selon VI.2.5.d ;
- V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai avant dilution éventuelle ;
- V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (VI.2.5.d), utilisé pour l'essai à blanc ;
- V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (VI.2.5.d), utilisé pour la détermination.

Exprimer le résultat au milligramme par litre le plus proche.

10 INTERFÉRENCES

La méthode est sensible à certaines interférences, notamment à celles des chlorures. Des agents réducteurs inorganiques, tels que les nitrites, les sulfures et le fer (II) contribuent aussi à accroître le résultat. Une pratique courante consiste à inclure la demande en oxygène de tels agents comme partie de la valeur de la DCO globale de l'échantillon.

NEUVIEME PARTIE

QUESTIONS

I — L'ÉTAT PHYSIQUE

- 1 L'eau minérale a-t-elle une résistivité
 - supérieure à celle de l'eau pure ?
 - inférieure à celle de l'eau pure ?

Pourquoi ?

Résistivité inférieure : présence d'ions.

Référence : Toulouse, 1987.

- 2 Quel est l'effet d'une élévation de température sur la solubilité du dioxygène dans l'eau ?

Diminution.

Référence : Lille, 1988.

II — LA CONSOMMATION

- 1 Quel est, en France, l'ordre de grandeur de la consommation ménagère journalière en eau, en milieu urbain, par habitant : 40 l ? 80 l ? 180 l ?

180 l à Paris (80 l à la campagne).

Référence : Toulouse, 1987.

- 2 Quels sont les critères de potabilité d'une eau ?

Faible dureté, faible teneur en sels minéraux, pureté bactériologique.

Référence : Bordeaux, 1988.

- 3 Les eaux distribuées par la ville pour la consommation domestique ont subi des traitements destinés à abaisser la teneur des différents solutés indésirables en-dessous des valeurs fixées par des normes de qualité. On utilise en particulier des réactifs chimiques oxydants pour détruire les germes pathogènes. Connaissiez-vous un de ces réactifs ?

Chlore, ozone, dioxyde de chlore.

Référence : Concours national, 1985.

III — LA POLLUTION

- 1 Les eaux naturelles peuvent être polluées par les engrais. Quelle est la teneur en ion nitrate à ne pas dépasser, exprimée en mg.l^{-1} : 80 ? 50 ? 20 ? 0,2 ?

50 mg.l^{-1} .

Référence : Toulouse, 1987.

- 2 Une directive européenne du 15 juillet 1980 fixe la teneur des ions nitrate dans les eaux destinées à la consommation urbaine à : 50 mg/l ? 5 g/l ? 50 g/l ?

50 mg.l^{-1} .

Référence : Crétell, 1988.

- 3 La quantité maximale d'ions nitrite, de formule NO_2^- , dans une eau potable est 0,1 mg.l^{-1} . Quel est alors la quantité d'azote en mg.l^{-1} ?

0,03 mg.l^{-1} .

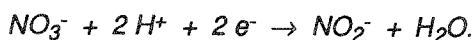
Référence : Toulouse, 1987.

- 4 Les ions nitrate peuvent être transformés en ions nitrite NO_2^- .

Écrire l'équation de la demi-réaction électronique correspondant à ce couple oxydo-réducteur : préciser quel est l'oxydant du couple.

Une eau trop riche en ions nitrate ou nitrite est dangereuse. De quelle maladie la tient-on pour responsable ?

Le taux en ions nitrate peut être diminué par des processus mettant en jeu des bactéries anaérobies. Que signifie anaérobie ? En quel corps inoffensif les ions nitrate peuvent-ils être transformés ?



Méthémoglobinémie.

Vivant en l'absence d'air. N_2 .

Référence : Lille, 1988.

IV — LA DURETÉ

- 1 Que signifie "adoucir une eau" :

- diminuer la quantité d'ions Ca^{2+} ?
- augmenter la quantité d'ions HCO_3^- ?
- diminuer la quantité d'ions NO_3^- ?
- diminuer la quantité d'ions Mg^{2+} ?

Diminuer la quantité d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Référence : Crétell, 1988.

- 2 Donner deux inconvénients d'une eau industrielle ou domestique trop dure.

Entartrage, le savon ne mousse pas.

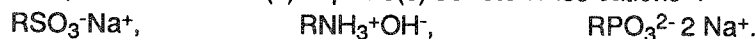
Référence : Concours national, 1987.

- 3 Comment peut-on constater simplement qu'une eau est douce ?

Le savon mousse.

Référence : Bordeaux, 1988.

- 4 Un moyen de diminuer la dureté d'une eau est d'utiliser une résine échangeuse d'ions. Parmi les résines suivantes, choisissez celle(s) capable(s) de retenir les cations :



$\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$. ($\text{RPO}_3^{2-} 2\text{Na}^+$ a été utilisée mais ne l'est plus).

Référence : Paris, 1988.

- 5 Par passage sur des résines échangeuses d'ions, par quel(s) ion(s) peut-on remplacer les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} : H^+ ? Na^+ ? OH^- ? Fe^{3+} ?

H^+ , Na^+ .

Référence : Crétell, 1988.

- 6 Quels groupements fonctionnels utilise-t-on pour échanger : les cations ? les anions ?
Comment obtenir une eau déminéralisée à l'aide de résines échangeuses d'ions ? Les opérations peuvent-elles être conduites dans un ordre indifférent ? Pourquoi ?

Cations : RSO_3^- ; anions : $R_1(R_2)_2NH^+$ ou $R_1(R_2)_3N^+$, R_1 étant une longue chaîne carbonée.
Éliminer d'abord les cations pour éviter la précipitation d'hydroxydes.

Référence : Lille, 1988.

- 7 Y a-t-il un inconvénient à faire du café dans une cafetière électrique avec une eau minérale de dureté 40 ?

Pour détartrer une cafetière électrique, on doit utiliser :

- une solution basique ?
- une solution acide ?
- une solution neutre ?
- de l'eau rigoureusement pure ?

Oui : entartrage.

Une solution acide.

Référence : Nancy-Metz, 1987.

V — L'EAU MINÉRALE

- 1 Sur l'étiquette de "Vichy Saint-Yorre", on peut lire en particulier :

Calcium	0,070 g.l ⁻¹
Magnésium	0,009 g.l ⁻¹
Chlorure	0,329 g.l ⁻¹
Sulfate	0,182 g.l ⁻¹
"Bicarbonate"	4,263 g.l ⁻¹

On rappelle qu'un degré français de dureté correspond à 10^{-4} mol/l d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ; la dureté de cette eau est donc : 17,5 ? 3,5 ? 28,2 ? 21,2 ? 2,2 ? autre ? (préciser).

21,2.

On dose les ions Cl^- par les ions Ag^+ en présence d'un indicateur de fin de réaction convenable. Quelle doit être la concentration molaire volumique de la solution de nitrate d'argent pour qu'un cm^3 de cette solution corresponde à 1 mg de Cl^- ?

0,028 mol.l⁻¹.

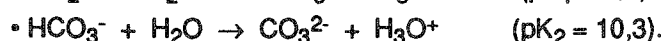
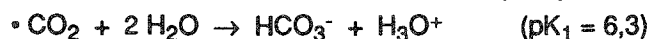
Le dosage des chlorures est réalisé avec une prise d'essai de 100 cm^3 d'eau minérale. Le volume de nitrate d'argent versé sera donc de : 3,29 cm^3 ? 16,45 cm^3 ? 32,9 cm^3 ? 65,8 cm^3 ? autre ? (préciser).

32,9 cm^3 .

Citer un réactif très simple permettant de mettre en évidence la présence des ions sulfate.

Ba^{2+} .

On rappelle que l'ion "bicarbonate" est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- qui participe aux deux couples



Le pH de l'eau de "Vichy Saint-Yorre" a donc pour ordre de grandeur : 3,7 ? 6,3 ? 8,3 ? 10,3 ? autre ? (préciser).

8,3.

Référence : Nancy-Metz, 1987.

- 2 On donne la composition moyenne de quelques eaux minérales en mg.l⁻¹ :

eaux minérales	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Volvic	8	5,4	10,4	6		7,5	4	6,7	64
Evian	5		78	24		2,2	3,8	10	357

eaux minérales	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Contrex	8	3	451	66		6	1	1058	386
Vittel	3		202	36				306	402
Montjoie	8,1	0,8	3,2	1,7		17,4	13,6	2,6	15,3
Saint-Yorre	1744	115	78	9	8	329	0	182	4263

Quel(s) est (sont) le (ou les) ions(s) responsables(s) de la dureté totale d'une eau ? Classez les eaux du tableau de la plus dure à la moins dure.

Ca²⁺ et Mg²⁺.

Contrex > Vittel > Evian > Saint-Yorre > Volvic > Montjoie.

Les eaux du tableau sont-elles acides ou basiques ? Quel est le ou les ion(s) responsable(s) de l'écart à la neutralité ? Justifier succinctement votre choix.

Basiques à cause, en particulier, de HCO₃⁻.

Référence : Versailles 1987.

CHAPITRE IV
THEME PORTANT SUR
LE LAIT

On trouvera ici :

- Le dosage de l'acide lactique dans le lait
- Le dosage des chlorures dans la poudre de lait
- Les autres dosages possibles d'un lait
- La théorie

I — DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE DANS LE LAIT

I.1. Références :

1985, Amiens
1987, Dijon
1986, Aix-Marseille

I.2. Index thématique :

Dosage d'un acide faible, classes terminales

I.3. Utilisation :

Peut servir pour évaluer les connaissances et le savoir-faire des élèves à la fin de l'étude des acides et des bases.

I.4. Matériel et produits :

- Verrerie classique des dosages acido-basiques (en particulier, erlenmeyers de 250 cm³, burette, pipette de 5 cm³, pipette de 20 cm³), agitateur magnétique.
- Solutions d'acide oxalique 0,095 mol.l⁻¹, de soude sensiblement 0,1 mol.l⁻¹.

I.5. Protocole

L'acide lactique, contenu dans le lait, peut être dosé par la soude ; vous allez procéder à ce dosage avec une solution de soude dont vous aurez auparavant déterminé la concentration exacte en la dosant elle-même avec de l'acide oxalique de concentration connue.

1 PREMIERE PARTIE : DOSAGE DE LA SOUDE

La soude sera placée dans la burette, l'acide oxalique dans un bécher.

- 1.a) L'acide oxalique étant un diacide faible de formule H₂C₂O₄, choisir parmi les indicateurs colorés ci-dessous celui qui sera le plus approprié :

Hélianthine de zone de virage	3	4,5
Rouge de méthyle	4,2	6,2
Phénolphtaléine	8,3	9,9

Phénolphtaléine

- 2.b) Si on appelle C_a et V_a la concentration en acide oxalique et son volume, C_b et V_b la concentration en soude (cherchée) et le volume de soude versé à l'équivalence, établir la formule permettant de calculer la concentration de la solution de soude (on rappelle que l'acide oxalique est un diacide).

$$C_b V_b = 2 C_a V_a$$

2 DEUXIEME PARTIE : DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE

On placera encore la soude dans la burette, vous la verserez dans un erlenmeyer contenant du lait auquel vous aurez ajouté 200 cm³ d'eau.

- 2.a) L'acide lactique que vous dosez est un monoacide faible de formule CH₃—CHOH—COOH et de pK_A = 3,9. Choisir l'indicateur coloré, dans la liste proposée plus haut, que vous utiliserez pour le dosage.

Phénolphtaléine

- 2.b) Si V_a et C_a sont le volume de lait utilisé et la concentration en acide lactique, V_b et C_b le volume de soude versé à l'équivalence et sa concentration, établir les relations permettant de calculer C_a ainsi que la masse d'acide lactique c contenue dans un litre de lait (masse molaire de l'acide lactique 90,08 g.mol⁻¹) :

$$C_b V_b = C_a V_a \quad c = M C_a \quad \text{avec } M = 90,08 \text{ g.mol}^{-1}$$

- 2.c) Diluer le lait dans de l'eau permettra de mieux apprécier le virage de l'indicateur ; expliquer pourquoi cela ne modifiera pas la valeur de V_b.

La relation d'équivalence fait intervenir la quantité de matière de l'acide et celle de la base.

- 2.d) Comment pourrait-on mesurer la valeur du pK_A de l'acide lactique ?

Mesure du pH à la demi-équivalence

I.6. Manipulation

On rappelle que le but de ce T.P. est de doser l'acide lactique, qui est un acide faible contenu dans le lait. La concentration en acide lactique permet de juger de l'état de fraîcheur du lait. L'acide lactique sera dosé au moyen d'une solution de soude dont vous aurez auparavant déterminé la concentration.

1 DOSAGE DE LA SOUDE

Dans un bécher de 100 cm³, introduire :

- 5 cm³ d'acide oxalique 0,095 mol.l⁻¹
- 50 cm³ d'eau distillée
- 0,5 cm³ de phénolphthaléine

Remplir la burette de 10 cm³ avec la solution de soude à doser et mettre l'agitateur magnétique en marche.

Verser la soude jusqu'au virage au rose.

Faire un dosage rapide puis plusieurs dosages précis dont on prendra la valeur moyenne.

En déduire la concentration de la solution de soude.

2 DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE

Dans deux erlenmeyers de 250 cm³, mettre :

- 20 cm³ de lait prélevé à la pipette
- 150 cm³ d'eau distillée mesurée à l'éprouvette graduée
- indicateur coloré (phénolphthaléine) : 2 cm³ sont nécessaires.

Agiter les deux solutions pour les homogénéiser (sur l'agitateur magnétique), un de ces deux erlenmeyers servira à réaliser le dosage, l'autre servira de témoin pour le virage de l'indicateur.

Remplir la burette avec la soude dosée précédemment ; verser la soude jusqu'au virage au rose de l'indicateur (rose clair). Le virage est moins sensible que dans le dosage précédent, verser la soude goutte à goutte, la teinte rose doit persister au moins 10 secondes.

Noter le volume de soude versé à l'équivalence, faire au moins trois dosages.

Calculer la concentration en acide lactique du lait, ainsi que la masse de cet acide contenue dans un litre de lait.

I.7. Commentaires :

Bibliographie : voir, par exemple : *Détermination de l'acidité d'un lait*, Bac F7, B.U.P., p. 151, suppl. au n° 648, novembre 1982.

II — DOSAGE DES CHLORURES DANS LA POUDRE DE LAIT PAR LA MÉTHODE ARGENTIMÉTRIQUE DE CHARPENTIER ET VOLHARD.

II.1. Référence :

1987, Toulon.

II.2. Index thématique :

Dosage par précipitation (les dosages par précipitation ne sont pas du programme des classes secondaires classiques, ce dosage peut être fait en F6 ou en Math. Sup.).

II.3. Intérêt :

Ce dosage permet de donner un but pratique à une méthode classique et de montrer les précautions supplémentaires que l'on doit prendre pour tenir compte de l'oxydo-réduction ; il nécessite quelques savoir-faire supplémentaires : peser, faire tiédir,...

II.4. Matériel et produits :

— Verrerie classique pour les dosages, agitateur magnétique, balance de précision.

— Solutions :

- de nitrate d'argent 0,05 mol. l⁻¹
- d'alun de fer (solution saturée de sulfate de fer (III) et d'ammonium),
- de thiocyanate d'ammonium (de concentration voisine de 0,1 mol.l⁻¹),
- de permanganate de potassium (saturée),
- de glucose ;

— Acide nitrique concentré

II.5. Principe

A une masse connue de lait en poudre dissous dans de l'eau distillée, on ajoute une quantité connue de nitrate d'argent en solution. Il se forme un précipité blanchâtre de chlorure d'argent. Le nitrate d'argent ayant été introduit en excès, il reste des ions Ag^+ non précipités. Ceux-ci sont alors dosés à l'aide d'une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{SCN}^-$) grâce à la formation d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent. La fin de cette précipitation est mise en évidence à l'aide d'un indicateur contenant des ions Fe^{3+} qui donnent un complexe rose orangé avec les ions thiocyanate lorsque ceux-ci, introduits en excès, ne peuvent plus précipiter faute d'ions Ag^+ .

II.6. Manipulation

1 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM

Dans un erlenmeyer, introduire :

- 10,0 cm³ de solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$
- 20 cm³ d'eau distillée environ
- environ 10 cm³ d'acide nitrique concentré (**attention**)
- 1 cm³ d'alun de fer (III) (solution saturée de sulfate de fer (III) et d'ammonium).

Verser progressivement le thiocyanate d'ammonium jusqu'à l'apparition d'une coloration rose-orangé persistante. Volume versé : V_1 .

2 DOSAGE DES CHLORURES DU LAIT

Peser avec précision une cuillerée de lait en poudre ; soit m cette masse (voisine de 2,5 g).

Dans un erlenmeyer, dissoudre cette poudre dans environ 20 cm³ d'eau distillée tiède. Bien agiter puis ajouter dans l'ordre :

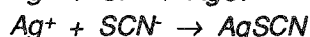
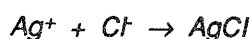
- 20,0 cm³ de solution de nitrate d'argent 0,05 mol.l⁻¹
- 5 cm³ de solution saturée de permanganate de potassium
- 10 cm³ d'acide nitrique concentré (**attention**)
- 2 grains de pierre ponce.

Porter à ébullition douce jusqu'à obtention d'une solution limpide et d'un précipité blanc. Si par hasard il subsistait une coloration violette due à un excès de permanganate de potassium, l'éliminer en ajoutant quelques gouttes de solution de glucose. Refroidir le mélange et le diluer avec un peu d'eau distillée froide.

Ajouter 1 cm³ d'alun de fer III et doser à l'aide de la solution de thiocyanate. Soit V_2 le volume versé au virage au rose-orangé persistant.

II.7. Questions sur le protocole opératoire.

1 Ecrire les équations des réactions de formation des deux précipités mis en jeu dans cette méthode.



2 L'acide nitrique a plusieurs rôles :

- dénaturer les protéines du lait, ce qui le fait cailler
- empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques : lesquels ?



- apporter les ions H_3O^+ nécessaires à certaines réactions.

Pourquoi n'utilise-t-on pas l'acide chlorhydrique à la place de l'acide nitrique ?

Précipité de chlorure d'argent

3 Le lait contient du lactose dont l'hydrolyse en milieu acide conduit, entre autre, au D-galactose dont la formule semi-développée est : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$.

Quelles fonctions reconnaissez-vous dans cette formule ?

Une fonction alcool primaire, quatre fonctions alcool secondaire, une fonction aldéhyde.

Comment mettriez-vous expérimentalement en évidence son caractère réducteur ?

Liqueur de Fehling ou expérience du miroir d'argent.

- 4 Quel est, à votre avis, le rôle du permanganate de potassium introduit ?

Oxydation des sucres réducteurs.

- 5 Pourquoi une addition de glucose peut-elle éliminer un excès de permanganate ?

Rôle réducteur du glucose.

II.8. Résultats et calculs

Masse prélevée $m = 2,5 \text{ g}$
Premier dosage $V_1 =$
Second dosage (lait) $V_2 = \text{environ } 6,5 \text{ cm}^3$.

- 1 DOSAGE DU THIOCYANATE D'AMMONIUM :

Calculer la concentration (en mol.l^{-1}) de la solution de thiocyanate d'ammonium.

- 2 DOSAGE DES CHLORURES DU LAIT :

Calculer la quantité de matière en moles d'ions Cl^- présents dans l'échantillon pesé.

En déduire la concentration en chlorures dans la poudre de lait :

- a) en mole pour 100 g de poudre
b) en gramme pour 100 g de poudre ($M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$) (environ 1 g).

II.9. Commentaires

- 1 BIBLIOGRAPHIE

Voir, par exemple :

- *Dosage des chlorures d'un lait*, Bac F7, B.U.P., p. 152, suppl. au n° 648, novembre 1982
- *Dosage des chlorures dans la poudre de lait*, Bac F7, B.U.P., p. 90, , suppl. au n° 688, novembre 1986
- *Manipulations d'analyse biochimique*, Cl. Audigé, J. Figarella, F. Zonszain, Doin, 1980
- *Contrôles du lait et des produits laitiers*, C.R.D.P. Dijon

- 2 PRIX

Le nitrate d'argent coûte cher, attention.

- 3 DOSAGES VOISINS

On peut doser les chlorures d'une manière similaire dans un fromage : *Dosage des chlorures dans un camembert*, Bac. F7, B.U.P., p. 103, suppl. au n° 618, novembre 1979.

On peut aussi doser les chlorures par mercurimétrie : *Dosage du lait par mercurimétrie (analyse d'un lait cru écrémé)*, Bac F7, B.U.P., p. 85, suppl. au n° 688, novembre 1986.

III — AUTRES DOSAGES POSSIBLES D'UN LAIT

III.1. Composition du lait, extraction du lactose, des matières grasses et de la caséine

Voir : *Chimie organique moderne, travaux pratiques* J.A. Moore HRW. LTEE. & Masson 1975.

III.2. Dosage des phosphates

- *Dosage du phosphore par colorimétrie*, Bac F7, B.U.P., p. 153, suppl. au n° 648, novembre 1982.
- *Dosage des phosphates dans la poudre de lait maternisé par la méthode de Briggs*, Bac F7, B.U.P., p. 165, suppl. au n° 658, novembre 1983.

III.3. Dosage de l'azote

- *Dosage de l'azote total d'un lait par la méthode de Kjeldahl*, Bac F7', B.U.P., p. 138, suppl. au n° 627, octobre 1980.
- *Dosage colorimétrique des protéines du lactosérum (petit lait) par la méthode du biuret*, Bac F7, B.U.P., p. 86, suppl. au n° 688, novembre 1986.
- *Dosage d'une solution de caséine du lait : méthode du biuret*, Bac F7, B.U.P., p. 91, suppl. au n° 688, novembre 1986.

III.4. Dosage du lactose

- *Dosage du lactose dans la poudre de lait maternisé par la méthode de Bertrand*, Bac F7, B.U.P., p. 164, suppl. au n° 658, novembre 1983.

- Dosage du lactose d'un lait maternisé selon trois méthodes : méthode de Bertrand ; dosage colorimétrique après action de la β -galactosidase ; dosage enzymatique du glucose libéré par la β -galactosidase, Bac F7, B.U.P., p 133, suppl. au n° 698, novembre 1987.

III.5. Détermination d'une activité enzymatique

- Détermination de l'activité phosphatasique du lait, Bac F7, B.U.P., p. 87, suppl. au n° 688, novembre 1986

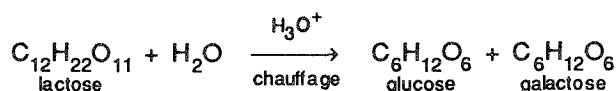
IV — QUESTIONS SUR LE LAIT

- 1 Le lait est un aliment complet. Parmi ses composants, on trouve :

des glucides, entre autres : *Lactose*
des lipides, entre autres : *Butyrine*
des protéines, entre autres : *Caséine*
des ions minéraux, entre autres : *Cl⁻, Ca²⁺*

Référence : Toulouse, 1987.

- 2 Le lactose de formule moléculaire $C_{12}H_{22}O_{11}$, par hydrolyse en milieu acide, se transforme en glucose et galactose selon l'équation de réaction :



Le glucose et le galactose sont-ils : mésomères ? dimères ? isomères ?

Isomères.

Quel est le rôle joué par H_3O^+ ?

H_3O^+ catalyseur.

Pourquoi chauffe-t-on ?

Accroître la vitesse.

Que pensez-vous des affirmations suivantes :

- toute réaction rapide est totale ;
- toute réaction lente est limitée ;
- toute réaction spontanée est rapide.

Les trois affirmations sont fausses

Référence : Toulouse, 1987.

- 3 Le lactose se transforme en acide lactique par fermentation enzymatique. Quel est le rôle d'une enzyme ?

Catalyseur

Référence : Toulouse, 1987.

- 4 L'acide lactique a pour formule $CH_3-CHOH-COOH$. Quelles sont les fonctions présentes dans ce corps ?

Fonction acide carboxylique ; fonction alcool

Référence : Aix-Marseille, 1986.

- 5 Dans la molécule d'acide lactique, quelle est la particularité de l'atome de carbone 2 ?

Asymétrie.

Cette particularité a été mise en évidence par Pasteur. Quel est son prénom ? Il est mort en : 1850 ? 1895 ? 1920 ?

Louis Pasteur, né en 1822, mort en 1895.

Quel est le sujet de travaux auxquels Pasteur est associé ?

Travaux sur la stéréochimie, les fermentations, la rage...

Référence : Toulouse, 1987.

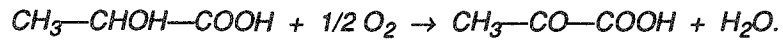
- 6 Quelles sont les différences entre le lait pasteurisé et le lait U.H.T. ?

Lait pasteurisé : porté très rapidement vers 72-75° C

Lait U.H.T. : stérilisé Ultra-Haute-Température 140° C pendant quelques secondes

Référence : Besançon, 1987.

- 7 Au contact de l'oxygène, l'acide lactique est oxydé en acide pyruvique $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$. Ecrire l'équation de la réaction.



Référence : Aix-Marseille, 1986.

- 8 On peut faire précipiter la caséine du lait par une méthode : chauffage ? acidification ? ajout de chloroforme ?

Acidification.

Référence : Clermont-Ferrand, 1987.

CHAPITRE V

THEME PORTANT SUR

LES AROMES, LES HUILES ET LES PEINTURES

Ce thème contient quatre parties dont l'unité repose sur la présence de la fonction ester.

On trouvera ici :

- L'extraction de l'huile essentielle du clou de girofle
- L'estérification (manipulation et protocole)
- La détermination des insaturations d'une huile comestible
- Les esters (protocole)

PREMIERE PARTIE :

EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU CLOU DE GIROFLE (protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Concours national 1985.

I.2. Utilisation :

Protocole opératoire en classe de terminales F6.

I.3. Index :

Estérification.

I.4. Prolongements :

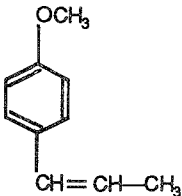
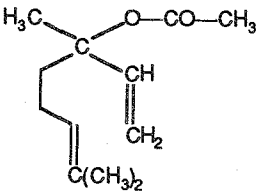
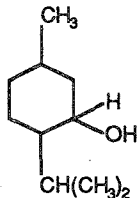
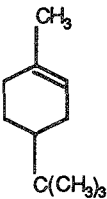
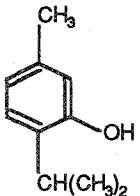
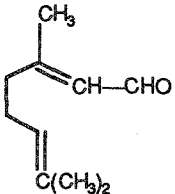
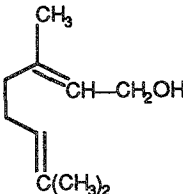
— *Les arômes*, (ENS Paris, collectif, B.U.P., mai 1988, p. 720).

— *Analyse d'un parfum*, (Miramond et Giulianetti, B.U.P., mai 1986).

II — PRINCIPE :

De nombreux végétaux contiennent des substances odorantes, volatiles et peu solubles dans l'eau, appelées "huiles essentielles".

Les principaux constituants des huiles essentielles responsables de l'odeur appartiennent aux différentes fonctions de la chimie organique comme le montrent les quelques exemples rassemblés dans le tableau ci-dessous :

ESSENCES	CONSTITUANTS PRINCIPAUX	ESSENCES	CONSTITUANTS PRINCIPAUX
Anis	Anéthole : 	Lavande	Éthanoate de linalyle : 
Cannelle	Aldéhyde cinnamique : $C_6H_5-CH=CH-CHO$	Menthe	Menthol : 
Citron, Orange	Limonène : 	Thym	Thymol : 
Clou de girofle	Eugénol : voir plus loin	Verveine	Citral : 
Géranium	Géraniol : 		

La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles fixes qui sont des lipides. Ces huiles essentielles sont des mélanges de constituants plus ou moins nombreux, généralement liquides. Leurs propriétés physiques rendent leur extraction par entraînement à la vapeur particulièrement aisée.

III — INTÉRÊT

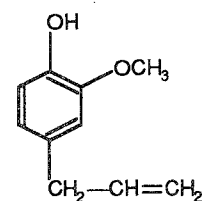
Le clou de girofle est particulièrement riche en huile essentielle (14 à 19 %).

L'"essence" obtenue, de densité supérieure à l'eau, est constituée principalement d'eugénol :

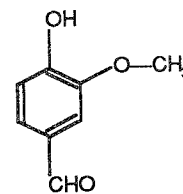
- Point de fusion : 103°C
- Point d'ébullition : 252-253°C
- Solubilité dans l'eau : très faible
- Solubilité dans l'éther : ∞

accompagné d'acétyleugénol, d'hydrocarbures et de petites quantités de dérivés cétoniques et d'esters.

En dehors des usages pharmaceutiques de l'essence de girofle, l'eugénol est utilisé dans l'hémisynthèse industrielle de la vanilline.



Allyl-4 méthoxy-2
phénol



Vanilline

IV — PROTOCOLE OPÉRATOIRE

Dans un ballon de 1 l, on introduit 150 cm³ d'eau distillée, 150 cm³ de glycérol et 30 g de clous de girofle préalablement concassés. On ajoute également quelques gouttes d'agent anti-mousse.

- 1 Quelle est la formule du glycérol ?



- 2 Quel est le rôle du glycérol dans cet entraînement à la vapeur ?

Constituant lourd (peu volatil) participant au système pseudo-binaire d'entraînement, car soluble dans l'eau.

On porte à l'ébullition dans un appareil à distiller. On recueille environ 150 cm³ de liquide. On rajoute alors 200 cm³ d'eau et on poursuit l'entraînement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gouttes huileuses dans la phase aqueuse (environ 200 cm³).

- 3 Pourquoi poursuit-on l'entraînement à la vapeur jusqu'à l'absence de gouttelettes dans la phase aqueuse ?

C'est le signe qu'il ne passe plus d'essence.

Les phases aqueuses sont rassemblées. On y dissout 20 g de NaCl, puis on extrait à l'éther (2 fois 50 cm³).

- 4 Quel est le rôle de l'addition de NaCl dans la phase aqueuse lors de l'extraction ?

Alourdir la phase aqueuse.

- 5 Quel matériel de verrerie utilise-t-on pour extraire à l'éther ?

Ampoule à décanter.

- 6 Pourquoi l'éther extrait-il mieux l'eugénol que l'eau ?

L'eugénol est plus soluble dans l'éther.

Les extraits étherés sont rassemblés, puis la phase étherée est extraite par 50 cm³ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10 % (deux fois)

- 7 Comment prépare-t-on cette solution d'hydroxyde de sodium à 10 % ?

On dissout 10 g de soude dans 100 cm³ d'eau distillée.

- 8 Quel est le rôle de la soude ?

Le phénol est transformé en ion phénolate soluble dans l'eau.

- 9 La phase aqueuse est traitée avec de l'acide chlorhydrique concentré. Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

Régénérer la fonction phénol, en milieu acide.

On extrait à l'éther (2 fois 100 cm³) : les phases étherées sont rassemblées, lavées, séchées sur un sulfate de magnésium, filtrées et évaporées dans un ballon taré.

- 10 Quel est le rôle du sulfate de magnésium ? Connaissez-vous d'autres composés qui pourraient être utilisés à la place du sulfate de magnésium ?

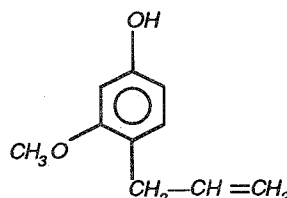
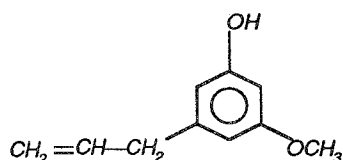
Desséchant. Na_2SO_4 sec.

On obtient de 3 à 5 g d'eugénol.

On reprend la solution étherée contenant les autres constituants de l'huile, on lave à l'eau, on sèche sur sulfate de magnésium, on chasse l'éther dans un ballon taré et on détermine la masse des produits secondaires obtenus.

- 11 Ecrire des formules des allyl-méthoxy-phénols isomères de l'eugénol.

Par exemple :



On consultera un catalogue de produits chimiques pour connaître les caractéristiques des produits utilisés.

DEUXIEME PARTIE

ESTÉRIFICATION

On trouvera ici une manipulation et un protocole

I — DOCUMENTATION :

I.1. Référence :

Protocole et manipulation (Concours National 1986).
Olympiades Versailles (1987) : protocole.

I.2. Utilisation :

Estérification en classes terminales.
Manipulation.

I.3. Index :

Alcools, esters.

I.4. Prolongements :

- Oxydation des alcools par l'eau de Javel, Y. Blanzat et J.P. Foulon, B.U.P., novembre 1985.
- La Chimie organique au Lycée, A. et O. Durupthy, (Scodel).
- Manipulation de Chimie, F. Raffiegeau, E.N.S.J.F. (PARIS).

II — MANIPULATION : PRÉPARATION DE L'ACÉTATE "ISOAMYLIQUE"

II.1. But

Diverses espèces chimiques sont responsables de la saveur et de l'odeur des boissons : ce sont les arômes. Parmi ces espèces, on trouve l'acétate d'isoamyle (ou éthanoate de méthyl-3 butyle).

Ses principales caractéristiques sont : T_f - 78°C ; T_{eb} = 143°C ; $d_{\text{eau}}(15^\circ\text{C})$ = 0,87 ; solubilité dans l'eau (en masse) : 2 % ; incolore ; saveur et odeur de banane.

On se propose de préparer ici l'acétate d'isoamyle par réaction entre l'acide acétique et l'alcool isoamylique.

II.2. Mode opératoire :

On utilise un montage pour le chauffage à reflux.

On introduit dans le ballon, à l'aide d'un entonnoir, 22 cm³ d'alcool isoamylique (d = 0,81) et 30 cm³ d'acide acétique pur (d = 1,01).

On ajoute une pointe de spatule d'acide paratoluène sulfonique et quelques grains de pierre ponce. On règle le reflux doucement et on le maintient pendant 1 heure environ.

On refroidit ensuite le ballon sous le robinet d'eau froide.

On démonte l'appareil puis on verse le mélange réactionnel dans un bécher de 500 cm³ qui contient 100 cm³ d'eau froide.

On sépare les deux phases liquides à l'aide d'une ampoule à décanter.

On recueille la phase organique. On la lave avec 30 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium.

On décante à nouveau. On récupère la phase organique qu'on lave ensuite avec 30 cm³ d'eau. On décante, on récupère la phase organique et on la sèche sur sulfate de sodium anhydre (environ 1 g). On filtre sur entonnoir (on peut rincer à l'éther ; mais cela n'est pas fondamental ici).

— Placer le produit brut dans un appareil à distiller.

— Noter les températures observées.

— Recueillir ce qui passe à température élevée et constante.

— Ne pas oublier de bien calorifuger la colonne à distiller.

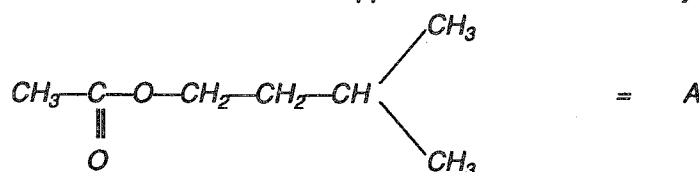
— Peser le produit obtenu (le rendement est de l'ordre de 70 %)

— Prendre l'indice de réfraction correspondant au réfractomètre, comparer avec la littérature.

II.3 Protocole

Répondre aux questions ci-après (la réponse aux questions marquées d'un astérisque peut nécessiter la connaissance des résultats de la préparation en cours).

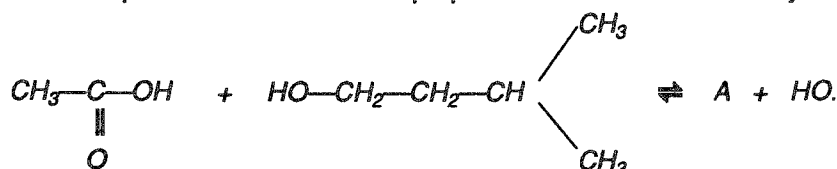
- 1 Ecrire la formule semi-développée A de l'acétate d'isoamyle (éthanoate de méthyl-3 butyle).



- 2 Indiquer sa fonction chimique.

Ester.

- 3 Ecrire l'équation de la réaction de préparation de l'acétate d'isoamyle.



- 4 Indiquer le type de réaction et ses caractéristiques.

Estérification, réversible, limitée, catalysée par H⁺.

- 5 Faire le schéma annoté de l'appareillage utilisé pour la préparation.

Ballon bicol + réfrigérant et bain-marie.

- 6 Calculer les nombres de moles d'alcool isoamylique et d'acide acétique. Commenter brièvement ces résultats.

$$n_1 = 0,2025 \text{ mole d'alcool}$$

$$n_2 = 0,505 \text{ mole d'acide}$$

- 7 Donner la formule de l'acide paratoluène sulfonique, quel est son rôle ?

Catalyseur.



- 8 Pourquoi utilise-t-on l'acide paratoluène sulfonique au lieu d'acide sulfurique ?

H₂SO₄ est un oxydant qui pourrait oxyder l'alcool.

9 Indiquer le rôle du corps poreux.

La pierre ponce régularise l'ébullition.

10 Indiquer le rôle du chauffage.

Augmenter la vitesse de réaction.

11 Préciser le rôle du reflux.

Chauffage (à volume constant) jusqu'à la température d'ébullition du solvant.

12 Préciser le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Neutraliser le milieu : $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$.

13 Ecrire la (ou les) équation(s) de la (ou des) réaction(s) où $NaHCO_3$ intervient.

Voir question 12.

14 Préciser le rôle du sulfate de magnésium.

Desséchant.

15 Indiquer dans quelle phase se trouve l'acétate d'isoamyle lors de la décantation.

La comparaison des densités montre que l'ester, insoluble, se trouve dans la phase supérieure.

16 Proposer une méthode permettant d'identifier la phase aqueuse.

On ajoute une goutte d'eau et on observe quelle phase elle rejoint.

17 Proposer une méthode permettant de montrer que le produit obtenu ne renferme pas d'alcool isoamylique

L'addition de $HCl/ZnCl_2$ (sec) (test de Lucas pour les alcools) conduirait à la "démixtion" du chlorure formé.

18 Proposer des réactifs susceptibles de remplacer l'acide acétique dans la préparation de l'acétate d'isoamyle.

Anhydride ou chlorure d'acétyle.

III — INTERPRÉTATION D'UN PROTOCOLE OPÉRATOIRE : PRÉPARATION DE L'ÉTHANOATE DE MÉTHYL-3 BUTYLE

III.1. Introduction

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs, et de parfums artificiels. Les parfums naturels et les senteurs doivent leur délicatesse à des mélanges complexes, souvent plus de cent substances. Les parfums artificiels peu coûteux sont souvent constitués d'un seul composé ou d'un mélange très simple. Ainsi l'éthanoate de méthyl-3 butyle est utilisé en solution alcoolique comme arôme de banane dans certaines eaux minérales et les sirops. Le but de la manipulation est la préparation de cet ester. On estérifie l'acide éthanoïque par le méthyl-3 butanol-1.

III.2. Mode opératoire

La manipulation comporte plusieurs opérations

- 1 Dans un ballon de 250 cm³, on mélange 33 g de méthyl-3 butanol-1, 53 g d'acide éthanoïque et 1 cm³ d'acide sulfurique. On chauffe ensuite le mélange à reflux pendant 1 h.
- 2 Après refroidissement, le contenu du ballon est additionné d'eau froide puis versé dans une ampoule à décanter. Après décantation, on observe deux phases : la phase aqueuse est éliminée.
- 3 On additionne alors à la phase organique une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. On agite et, après la fin de l'effervescence, on laisse décanter. On observe encore deux phases et on élimine la phase aqueuse.
- 4 La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau, séparée et séchée avec 5 g de sulfate de sodium anhydre.
- 5 Après une filtration destinée à éliminer l'agent desséchant, on fait subir au produit brut obtenu une distillation. Le volume d'ester récupéré est de 36 cm³.

III.3. Données

Caractéristiques physiques des composés organiques mis en jeu :

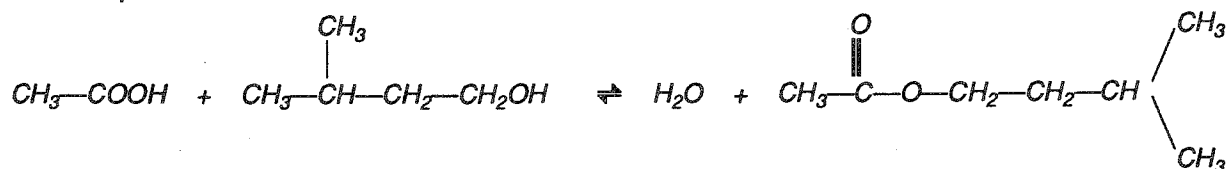
	M en g.mol ⁻¹	DENSITÉ à 20°C	TEMPÉRATURE DE FUSION en °C	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION en °C	SOLUBILITÉ DANS L'EAU
Acide éthanoïque	60,06	1,05	16,6	118	infiniment soluble
Méthyl-3 butanol-1	88,17	0,81	- 117	128,5	légèrement soluble
Éthanoate de méthyl-3 butyle	130,21	0,87	- 78,5	142	légèrement soluble

Couples acido-basiques :



III.4. Questions

1 Ecrire l'équation de la réaction d'estérification.



2.a) Calculer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque (exprimée en mole).

≈ 0,88 mole

2.b) Calculer la quantité de matière initiale de méthyl-3 butanol-1

≈ 0,37 mole

2.c) Utilise-t-on un produit en excès ? Lequel ? Pour quelle raison ?

L'acide, pour augmenter le rendement et c'est l'acide qui coûte le moins cher !

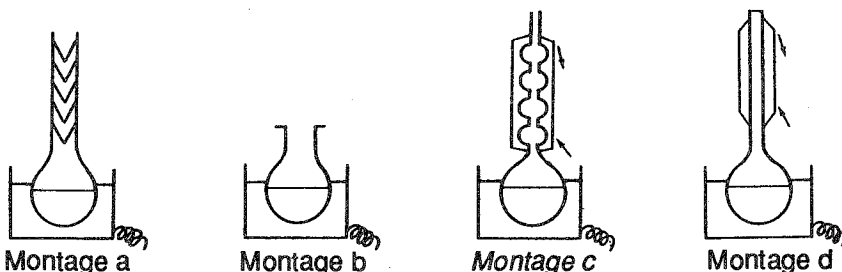
3.a) Pourquoi doit-on chauffer pendant 1 heure ?

On parvient plus rapidement à l'état d'équilibre.

3.b) A quoi sert l'acide sulfurique ?

Catalyseur.

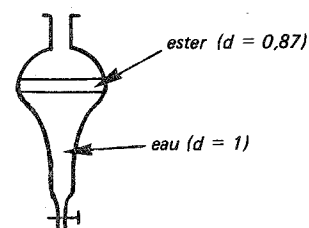
4 Parmi les montages suivants, quel est celui qui convient pour le chauffage à reflux ?



5 Lors de la première décantation, précisez (sur le dessin) la composition des deux phases et leur position dans l'ampoule à décanter. Justifier.

6.a) A quoi sert l'addition d'hydrogénocarbonate de sodium ?

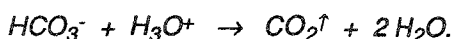
Neutralisation du milieu réactionnel.



6.b) A quoi est due l'effervescence observée ?

CO_2 .

6.c) Ecrire l'équation de la réaction.



7 Comment procéderiez-vous pour sécher la phase organique avec le sulfate de sodium anhydre ?

Erlenmeyer bouché.

8.a) Pourquoi finit-on la manipulation par une distillation ?

Purification de l'ester.

8.b) Faire un schéma montage de distillation.

Claisen classique.

8.c) Donner l'allure de la courbe représentant la variation de la température en haut de colonne en fonction du temps.

9.a) Calculer la masse théorique d'ester qu'on pouvait espérer obtenir.

$$0,37 \times 130 \approx 48 \text{ g}$$

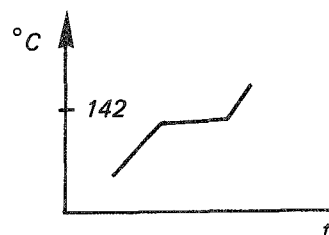
9.b) Définir le rendement R de la manipulation.

$$R = \frac{\text{Masse obtenue}}{48} \times 100$$

9.c) Calculer ce rendement R.

$$m = 36 \times 0,87 \approx 31 \text{ g}$$

$$R = \frac{31}{48} \times 100 \approx 65 \%$$



TROISIEME PARTIE

DÉTERMINATION DES INSATURATIONS D'UNE HUILE COMESTIBLE (manipulation)

I — DOCUMENTATION :

I.1. Référence :

Olympiades Versailles 1987.

I.2. Utilisation :

Dosage de chimie organique (Terminale F6).

I.3. Index :

Esters.

I.4. Prolongements :

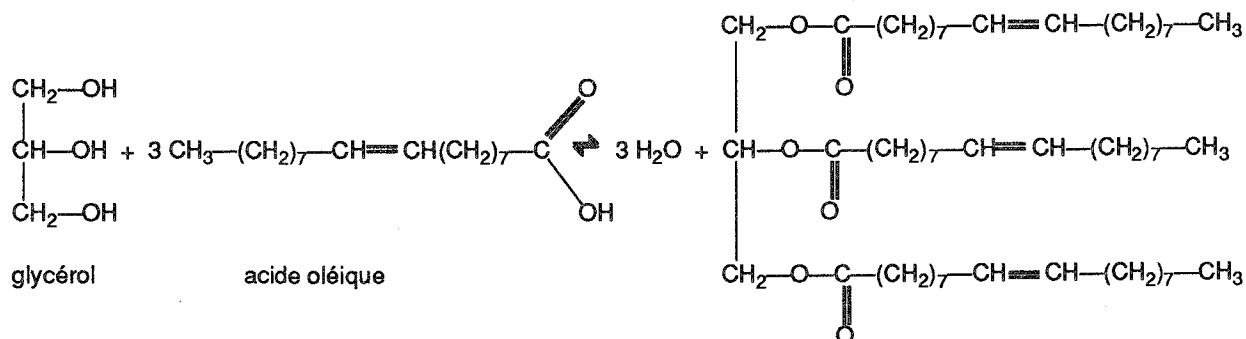
— *Dosages des esters*, M. Bourranin, B.U.P., 1981, p. 1281

— *Saponification : cinétique et expérience*, C. Kappenstein, B.U.P., 1982, p. 860.

— *Manipulations d'analyse biochimique*, C. Audigé, J. Figarella, F. Zonszain, Edition Doin, 1980, p. 215, 219, 223.

II — PRINCIPE

1 Les huiles végétales propres à la consommation (arachide, olive, tournesol...) sont caractérisées par la présence de lipides. Ce sont des esters d'acides gras et du glycérol ; les acides gras mis en jeu peuvent posséder une ou plusieurs liaisons doubles $\text{C}=\text{C}$. Par exemple, on peut trouver :

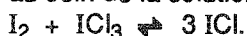


Les différentes huiles proposées dans le commerce ne sont pas toutes destinées à la même utilisation. En particulier, plus une huile possède d'insaturations et moins elle est conseillée pour la friture. L'oxydation des doubles liaisons conduit à des produits nocifs ; c'est pourquoi les huiles peu insaturées (ex : arachide) sont réservées à la cuisson et les huiles très insaturées (ex : tournesol) aux assaisonnements.

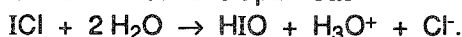
- 2 Le nombre d'insaturations présentes dans un échantillon d'huile est déterminé en additionnant quantitativement le réactif le mieux approprié : du chlorure d'iode ICl. Ce réactif est utilisé en excès par rapport aux insaturations de l'échantillon ; l'excès est ensuite déterminé par dosage.

III — DONNÉES

- 1 Le réactif de Wijs utilisé est une solution, dans l'acide éthanoïque pur, de diiode et de trichlorure d'iode ; au sein de la solution, il s'établit l'équilibre suivant :



Ce réactif est détruit par l'eau :

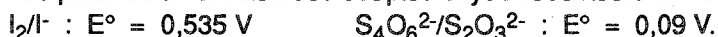


et par les solutions aqueuses d'iodure de potassium KI.

Attention : L'acide éthanoïque provoque de graves brûlures ; il faut donc éviter l'inhalation et le contact avec la peau.

- 2 Le tétrachlorométhane utilisé lors de la manipulation est très toxique par inhalation et par contact avec la peau ; sa densité est $d = 1,59$.
C'est un bon solvant des huiles.

- 3 Les potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs mis en jeu au cours du dosage sont :



La réaction chimique entre ces deux couples se fait **en phase aqueuse**. La fin peut être repérée par un indicateur (thiodène ou empois d'amidon) sensible à la présence de diiode, même à l'état de traces (il est donc recommandé de ne l'ajouter qu'en fin de dosage, juste avant le point d'équivalence) ; le thiodène (brun-violet) en présence d'iode, devient incolore lorsque le diiode a disparu.

Solubilités :

— I_2 dans l'eau (couleur brune) : 0,03 g/100 cm³

— I_2 dans CCl_4 (couleur rose-violet) : 2,6 g/100 cm³.

- 4 Informations sur la méthode de dosage en retour. Dosage d'un composé X par un réactif antagoniste R. Lorsque la réaction entre X et R est lente, le dosage direct est alors inutilisable.

On procède par dosage indirect ou en retour :

— le composé X est mis en présence d'un excès de réactif R pendant le temps nécessaire à la consommation totale de X ; on dose alors par dosage direct l'excès de R qui subsiste par un réactif R' antagoniste de R.

— La connaissance de la quantité de réactif R mis au départ et de l'excès qui subsiste après réaction sur X nous donne l'information recherchée sur X.

IV MANIPULATION

IV.1 Matériel

Vous disposez d'un matériel sec :

— 1 erlenmeyer de 250 cm³ rodé + bouchon,

ou à défaut :

1 erlenmeyer de 250 cm³ avec bouchon de caoutchouc que l'on trempera préalablement dans une solution de KI.

- | | |
|---|---|
| — 4 erlenmeyers de 250 cm ³ + bouchons | — 1 éprouvette à pied, graduée, de 25 cm ³ |
| — 1 éprouvette à pied, graduée, de 50 cm ³ | — 1 verre à pied |
| — 1 burette | — pipettes |
| — 1 propipette | — 1 spatule. |

et de solutions et produits :

- 2 piluliers contenant chacun un échantillon d'huile de tournesol (masses exactes indiquées sur les étiquettes environ 0,10 g).
- 1 pilulier contenant du thiodène
- 1 flacon contenant le réactif de Wijs (environ 100 cm³)
- 1 flacon contenant du tétrachlorométhane (environ 200 cm³)
- 1 flacon contenant une solution d'iodure de potassium à 10 % en masse (environ 100 cm³)
- 1 flacon contenant une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue (indiquée sur l'étiquette) : 0,1 mol.l⁻¹ (200 cm³)
- 1 pissette d'eau distillée.

IV.2. Partie expérimentale : mode opératoire

Après avoir lu l'intégralité du sujet, on réalisera la partie expérimentale en organisant le travail compte tenu de l'attente de 30 minutes prévue dans le mode opératoire.

1 DOSAGE EFFECTIF

Préparation de deux échantillons. Dans un erlenmeyer de 250 cm³, transvaser quantitativement la masse d'huile contenue dans un pilulier, à l'aide de 25 cm³ de tétrachlorométhane ; ajouter dans cet erlenmeyer 10 cm³ de réactif de Wijs ; boucher, agiter pour homogénéiser (sans humecter le bouchon en caoutchouc) ; laisser reposer 30 minutes à l'obscurité (mettre son nom sur les erlenmeyers et les porter dans un placard).

2 DOSAGE À BLANC

Préparation de deux échantillons (sans huile). Dans un erlenmeyer de 250 cm³, sec, introduire 25 cm³ de tétrachlorométhane, puis 10 cm³ de réactif de Wijs ; agiter pour homogénéiser. Ces deux échantillons seront traités sans attendre. La suite du traitement est la même dans les deux cas.

3 TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Ajouter alors 15 cm³ de solution d'iodure de potassium, puis 100 cm³ d'eau ; il apparaît deux phases. Remplir la burette de solution de thiosulfate de sodium.

Transvaser quantitativement le contenu d'un erlenmeyer dans l'erlenmeyer rodé, uniquement si vous en disposez.

Verser la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à obtention d'une teinte jaune pâle de la phase aqueuse, **en arrêtant de temps en temps la coulée de la burette pour agiter vigoureusement** (erlenmeyer bouché avec bouchon rodé). Ajouter une pointe de spatule de thiodène (ce réactif n'est pas nécessaire et l'empois d'amidon peut convenir) et continuer la coulée jusqu'à décoloration complète des deux phases. Noter le volume de solution de thiosulfate de sodium versé. Les résultats des dosages effectifs et à blanc permettent d'obtenir quatre volumes : V_{e1} , V_{e2} , V_{b1} , V_{b2} .

IV.3. Questions

- 1 Pourquoi précise-t-on d'utiliser du matériel sec ? A partir de quelle étape de la manipulation cette précaution devient-elle superflue ? Justifier vos réponses.

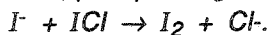
ICI pourrait être détruit, la verrerie peut être humide, au moment du traitement des échantillons.

- 2 Les volumes de réactif de Wijs et de tétrachlorométhane doivent-ils être prélevés avec précision ? Justifier vos réponses.

Oui pour la reproductibilité des essais échantillon + témoin, pour le réactif de Wijs ; non pour CCl₄.

- 3 La solution d'iodure de potassium est mise en excès par rapport au chlorure d'iode présent dans l'erlenmeyer, afin de le transformer en espèce dosable. Le volume de solution de KI est-il à mesurer avec précision ? Justifier votre réponse. Ecrire l'équation de réaction des ions iodure sur le chlorure d'iode.

Non, puisqu'il s'agit d'un excès de KI, qui libère en présence de ICl, une quantité identique d'iode.



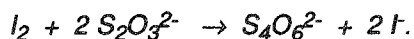
- 4 Pourquoi ajoute-t-on de l'eau ? Doit-on mesurer ce volume avec précision ?

Non, ce n'est pas nécessaire : il y a simplement décantation.

- 5 Pourquoi réalise-t-on un dosage effectif et un dosage à blanc ? Que représentent les volumes V_e et V_b de solution de thiosulfate de sodium coulés de la burette ?

Dans le dosage à blanc, on étalonne le réactif de Wijs. Dans le dosage effectif, on dose l'excès de réactif de Wijs introduit.

- 6 Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque l'on verse la solution de la burette, dans l'érlemeyer.



- 7 Calculer la quantité d'insaturations présentes dans l'huile de tournesol étudiée. Le résultat sera donné en moles d'insaturations par gramme d'huile (précision = 2 %).

$$\overline{V}_b = 21,8 \text{ cm}^3$$

$$\overline{V}_e = 10,5 \text{ cm}^3$$

soit 5 mmoles d'insaturation/g d'huile (de tournesol).

QUATRIEME PARTIE

LES ESTERS (protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Paris 1985.

I.2. Utilisation :

Classes de lycée, premières et terminales (littéraires).
Saponification des esters.

I.3. Prolongements :

— *Chimie expérimentale*, colloque de l'Université de Montpellier (1980).

II — ETUDE D'UN PROTOCOLE : ACIDITÉ ET PEINTURES

Certaines toiles de peinture peuvent gonfler en surface et se craqueler avec le temps. La cause principale est d'origine chimique : le pigment blanc utilisé par les artistes-peintres est l'oxyde de zinc emprisonné par le liant (huiles) des peintures.

II.1 Préambule

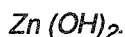
L'oxyde de zinc est un solide blanc ; en solution aqueuse, il peut être considéré comme une solution d'hydroxyde de zinc.

Ce dernier réagit avec de l'hydroxyde de sodium (ou de potassium) pour donner l'ion zincate : dont la formule peut être décrite par $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

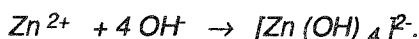
- 1 Ecrire la formule de l'oxyde de zinc.



- 2 Ecrire la formule de l'hydroxyde de zinc.



- 3 Ecrire la réaction chimique associée à la formation de l'ion zincate.



II.2 Dosage

1 PRINCIPE

Les principaux liants utilisés en peinture sont des huiles qui possèdent un certain pourcentage d'acides gras libres.

On précise que le nombre de milligrammes de potasse (hydroxyde de potassium) nécessaires pour doser 1 g d'une substance est appelé l'indice d'acide (I) de cette substance.

Pour cela, on dissout une quantité connue d'huile dans un mélange éther-alcool et on dose l'acidité libre de l'huile à l'aide d'une solution de potasse alcoolique en présence de phénolphthaléine.

2 EXEMPLE DE PROTOCOLE

On pèse 10 g d'huile, on les dissout dans 100 cm³ d'un mélange 1/1 d'éther et d'alcool, on ajoute 10 gouttes de phénolphthaléine dissoute dans l'alcool, on verse progressivement une solution de potasse dissoute dans l'alcool de concentration connue 0,1 mol.l⁻¹ : soit V₀ = 15 cm³, le volume nécessaire au virage de la phénolphthaléine.

3 QUESTION

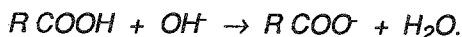
- 3.a) Quelle est la formule chimique de la potasse ?

KOH.

- 3.b) Pourquoi la phénolphthaléine est-elle dissoute dans l'alcool ?

Tiers-solvant.

- 3.c) Sachant que l'huile contient des acides "gras" libres de formule R—COOH avec R = C_nH_{2n+1} où n est un entier élevé : n > 8, écrire la réaction de dosage correspondant à l'ajout de potasse.



- 3.d) L'alcool (solvant) ne réagit pas ici avec les acides gras des huiles :

- Quelle réaction pourrait avoir lieu ?
- Pourquoi peut-elle être négligée ici devant les autres réactions ?

Risque de saponification.

Il faudrait chauffer pour que cette réaction parasite intervienne.

- 3.e) Quelle quantité (en g) de potasse faut-il dissoudre dans l'alcool pour obtenir 1/2 litre d'une solution à 0,1 mol.l⁻¹ ?

2,3 g.

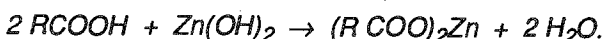
- 3.f) En déduire la valeur de l'indice I de cette huile.

8,4.

II.3 Application

En présence du pigment blanc, donc d'hydroxyde de zinc, l'huile du liant de la peinture si elle possède un indice d'acidité trop élevé (>8) entraînera la formation de "savon" de zinc : [RCOO]₂Zn. Ces savons sont très "hydrophiles" (avec la vapeur d'eau dissoute dans l'air) et précipitent, d'où le gonflement éventuel de la toile de peinture.

- 1 Ecrire la réaction chimique associée à la formation du "savon de zinc".



- 2 L'huile utilisée dans le protocole précédent était-elle correcte ?

Non.

- 3 Si l'artiste veut néanmoins utiliser cette huile, que lui conseillez-vous pour préserver des chances de survie à sa toile ?

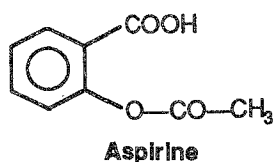
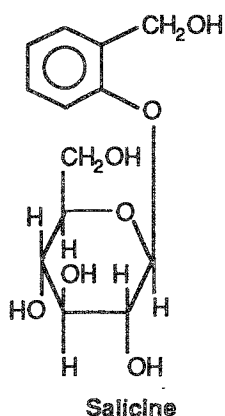
Préneutralisation.

CHAPITRE VI

THEME PORTANT SUR LE MÉDICAMENT : L'ASPIRINE

On trouvera ici :

- La préparation et l'analyse de l'aspirine
- La préparation de l'acétanilide
- Quelques questions



I. INTERET :

On lira avec intérêt "l'histoire de l'aspirine et quelques autres", parue dans Molécules, 1981, 4, p.5 (Créteil 1988). La salicine est un produit de conjugaison de l'alcool orthohydroxybenzylique avec le glucose résultant de la formation d'un acétal entre la fonction phénol et la fonction hémiacétal du glucose. Antipyrétique et analgésique, l'aspirine est le médicament le plus utilisé dans le monde (20 millions de kg par an)

1.1. Index thématique :

Estérification, saponification, dosages acido-basiques, effet tampon.

1.2. Utilisation :

On peut accompagner les manipulations d'une présentation de la chimie pharmaceutique ; données économiques, implantations, relations de la chimie avec la biologie et les "grands" problèmes (santé, démographie, éthique).

II. PRÉPARATION :

2.1. Données :

1 ANHYDRIDE ACÉTIQUE :

- liquide incolore d'odeur piquante
- température d'ébullition sous pression normale : 136,4°C
- température de fusion : -73°C
- soluble dans l'eau et l'éthanol
- densité : 1,082
- indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,390$
- s'hydrolyse en acide en présence d'humidité (bien refermer le flacon).

2 ACIDE SALICYLIQUE :

- solide blanc
- température de fusion : 159°C
- peu soluble dans l'eau à froid, soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther.

3 ACIDE ACÉTIQUE PUR :

- liquide incolore, d'odeur piquante
- température d'ébullition sous pression normale : 117,9°C.
- température de fusion : 16,6°C
- densité : 1,049
- indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,371$
- provoque de graves brûlures par contact avec la peau.

4 ASPIRINE :

- solide blanc
- solubilité : 3,3 g/l d'eau à 25°C
- se décompose à la chaleur (à partir de 128°C)
- très soluble dans l'éthanol.

5 HYDROGÉNOCARBONATE DE SODIUM :

- solubilité : 100 g/l d'eau à 20°C

6 MASSES MOLAIRES (en g mol⁻¹) :

H : 1 C : 12 O : 16.

2.2. Quelques références :

- Olympiades 1985 : protocole opératoire du sujet national ; académies de Montpellier, Nice-Toulon, Orléans-Tours, Reims.
- Olympiades 1988 : académies de Créteil et d'Orléans-Tours.

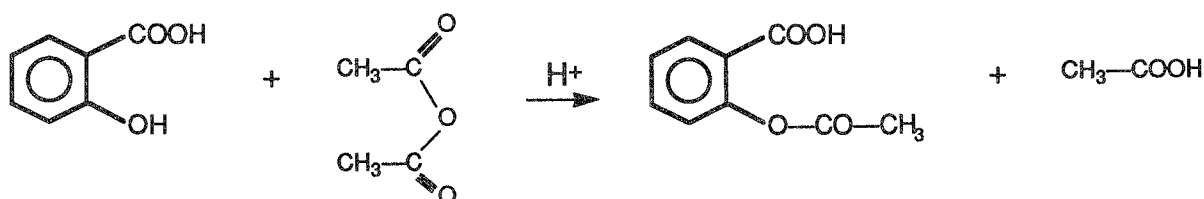
Consulter aussi :

- A.I. Vogel, *A text book of Practical Organic Chemistry*, 3^e édit., Longman (Londres), 1972, p. 996.
- R.Q. Brewster, C.A. Vanderwerf, W.E. Mc Ewen, *Unitized Experiments in Organic Chemistry*, 3^e édit., D. Van Nostrand Company (New-York, Cincinnati, Toronto, Londres, Melbourne), 1970, p. 218.
- H. Hart, R.D. Schuetz, *Manuel de laboratoire Chimie Organique*, 5^e édit., Guérin (Montréal-Toronto), 1983, p. 187.
- M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann (Paris), 1987, p. 314.

2.3. Principe :

On prépare l'aspirine par réaction entre l'acide salicylique (ou acide hydroxy-2 benzoïque) et l'anhydride acétique (ou anhydride éthanoïque).

La réaction est une estérification de la fonction phénol de l'acide salicylique par l'anhydride acétique. On ajoute au mélange des deux réactifs une petite quantité d'acide sulfurique concentré.



Les quantités indiquées peuvent être divisées par deux ou trois.

2.4 Matériel et produits :

- | | |
|--|---|
| — Erlenmeyer de 250 cm ³ | — Eprouvette ≥ 10 cm ³ |
| — Bain-marie (50 à 60°C) | — Büchner |
| — Fiole à vide | — Trompe à eau |
| — Petit cristalliseur | — Spatule |
| — Agitateur en verre | |
| Eventuellement : | — Compte-goutte (prise d'acide sulfurique) |
| — réfrigérant à boules | |
| Si l'on choisit le procédé de purification n°3 : | — Éprouvette de 20 cm ³ |
| — Bécher de 500 cm ³ | |
| — Bécher ou erlenmeyer ≥ 50 cm ³ | |
| — Etuve 80°C | |
| — Acide salicylique (10 g) | — Acide sulfurique concentré (quelques gouttes) |
| — Anhydride acétique (14 ou 15 cm ³) | |
| — Éthanol 95 % ou solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (purification n°2) ou acide acétique pur (purification n°3). | |

2.5. Mode opératoire :

1 PRÉPARATION :

Introduire dans un erlenmeyer de 250 cm³ bien sec

- 10 g d'acide salicylique, et
- 14 ou 15 cm³ d'anhydride acétique (6 ou 7 cm³ si la prise d'acide salicylique n'est que de 3 ou 5 g) mesurés à l'éprouvette.

Ajouter 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique concentré avec un compte-goutte. Agiter. Si la prise d'acide salicylique est de 10 g, il est recommandé d'adapter un réfrigérant à boules sur l'erlenmeyer. Chauffer le mélange au bain-marie maintenu entre 50 et 60°C pendant 15 à 20 min. Ce temps peut être réduit à 10 min si la quantité d'acide salicylique a été divisée par trois.

2 SÉPARATION :

Retirer l'erlenmeyer du bain-marie.

Verser immédiatement par le sommet du réfrigérant 10 cm³ d'eau sans attendre le refroidissement, en prenant garde aux vapeurs chaudes et acides, quand l'ébullition est calmée ajouter 50 cm³ d'eau froide et agiter l'erenmeyer à température ambiante jusqu'à l'apparition des cristaux ; lorsque les premiers cristaux apparaissent, rajouter 50 cm³ d'eau glacée et refroidir l'erenmeyer dans la glace jusqu'à cristallisation complète.

Si on a opéré sans réfrigérant, refroidir dans un bain d'eau glacée quelques minutes, et ajouter progressivement 50 à 150 cm³ d'eau en agitant énergiquement.

Ecraser avec l'agitateur de verre les grumeaux qui peuvent se former. L'aspirine précipite. Filtrer sur büchner (ou sur verre fritté). Rincer l'erenmeyer avec un peu d'eau froide pour entraîner tout le produit sur le filtre. Interrompre l'aspiration par la trompe à eau. Laver les cristaux solides retenus sur le filtre avec un peu d'eau froide. Rétablir l'aspiration pour essorer les cristaux.

Transférer l'aspirine avec une spatule dans l'erenmeyer nettoyé ou dans un bécher.

3 PURIFICATION :

L'acide acétylsalicylique obtenu est impur. Il doit être recristallisé. La recristallisation utilise la différence de solubilité entre un corps pur et ses impuretés dans un solvant ou un mélange de solvants, à une température donnée.

Trois procédés ont été proposés, les quantités indiquées peuvent être adaptées à la quantité d'acide salicylique utilisée.

3.a) Pour une prise d'acide salicylique de 3 g, mouiller les cristaux avec 1 ou 2 cm³ d'éthanol. Chauffer doucement au bain-marie pour dissoudre le solide ; si la dissolution n'est pas totale à l'ébullition de l'éthanol, rajouter de l'alcool par fractions de 0,5 cm³, sans dépasser 3 cm³ au total.

Ajouter alors 3 fois plus d'eau chaude que d'éthanol. Laisser refroidir la solution sans agiter.

Les cristaux d'aspirine se forment. Laisser reposer 30 min. Filtrer à nouveau sur büchner. Laver le précipité à l'eau froide. Mettre le produit à l'étuve dans un grand verre de montre, un petit cristallisoir, ou un bécher préalablement tarés, ou tout simplement sur un papier filtre, pour le sécher. On le pèsera quand il sera sec.

3.b) Pour une prise initiale de 5 g d'acide salicylique, ajouter avec précaution, par petites portions et en agitant, 70 cm³ de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, agiter pour dissoudre. Filtrer sur büchner les éventuelles impuretés solides. Transvaser avec précaution et en agitant, 35 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 mol.l⁻¹. Refroidir le bécher dans la glace jusqu'à la recristallisation complète du produit. Filtrer sur büchner, laver avec un peu d'eau froide, essorer entre 2 feuilles de papier filtre. Transvaser l'aspirine pulvérisée dans un cristallisoir taré. Mettre à l'étuve à 80°C jusqu'à obtention d'un produit sec, pour cela, vérifier la masse toutes les 10 min environ, jusqu'à ce qu'elle reste constante.

3.c) Pour une prise initiale de 10 g d'acide acétylsalicylique, préparer une solution d'acide acétique (acide éthanóïque) en versant 20 cm³ d'acide acétique pur dans 20 cm³ d'eau. Dans un bécher, mettre l'aspirine obtenue, ajouter 20 cm³ de la solution d'acide acétique précédente, et chauffer doucement. L'aspirine se dissout partiellement, ajouter de petites portions de solution jusqu'à dissolution complète. L'aspirine cristallise par refroidissement. Filtrer, laver les cristaux avec un peu d'eau, sécher à l'étuve.

On demandera aux élèves de laisser le récipient contenant l'aspirine purifiée à leur poste de travail après avoir noté

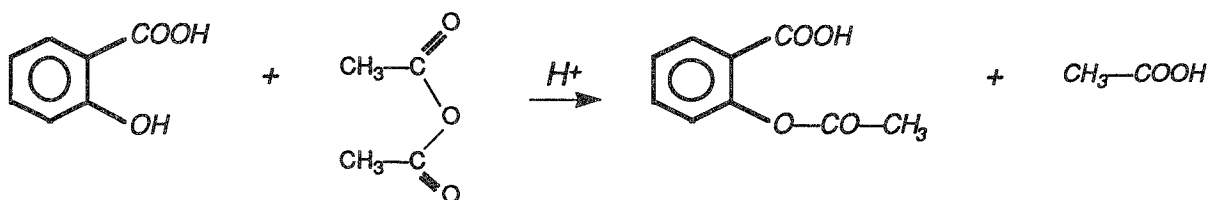
- La masse du récipient vide
- La masse du récipient plein
- La masse d'aspirine.

2.6. Questions :

1 Cette préparation est appelée "hémisynthèse" de l'aspirine, pourquoi ?

On part d'acide salicylique, l'une des fonctions de l'aspirine est déjà présente dans un réactif.

2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.



- 3 Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?

Catalyseur.

- 4 Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque de préférence à l'acide éthanoïque ?

Les anhydrides sont plus réactifs que les acides. L'hydrolyse de l'ester qui limite la réaction avec les acides ne peut se produire ici.

- 5 Quelles précautions doit-on prendre en manipulant :

a) L'anhydride acétique ?

Ne pas manipuler avec des objets humides, éviter de respirer les vapeurs, ne pas s'en mettre sur la peau.

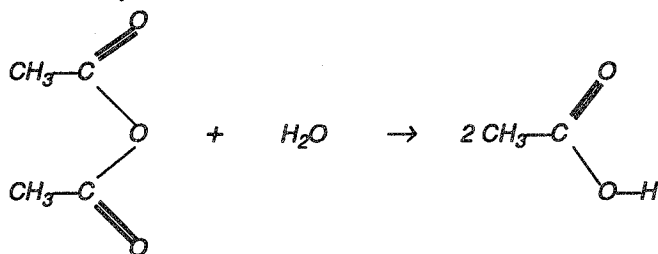
b) L'acide sulfurique concentré ?

Ne pas manipuler avec des objets humides, ne pas verser d'eau dans l'acide, ne pas s'en mettre sur la peau.

- 6 Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange réactionnel après avoir cessé de chauffer ?

L'anhydride en excès est hydrolysé en acide. L'eau dissout l'acide acétique formé et l'aspirine, peu soluble dans ce solvant froid, précipite. L'hydrolyse de l'anhydride est relativement lente à froid, cet inconvénient est évité dans le protocole retenu ici.

- 7 Ecrire l'équation de réaction.

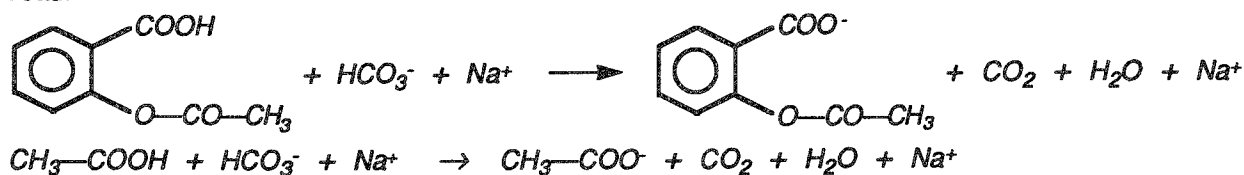


- 8 Identifiez les espèces chimiques contenues dans le filtrat à la fin des opérations de séparation.

Le filtrat contient de l'eau, de l'acide acétique, les ions provenant de leurs dissociations (peu), de l'aspirine passée en solution (peu), de l'acide salicylique qui n'a pas eu le temps de réagir si la durée de la réaction n'a pas été suffisante.

- 9 Après dissolution (purification n°3.b), identifier les espèces chimiques en solution. On pourra s'aider de l'équation-bilan de la réaction.

La solution contient l'ion acétylsalicylate, l'ion sodium, du dioxyde de carbone dissous et les espèces de l'eau.



- 10 Pourquoi doit-on rajouter la solution d'hydrogénocarbonate par petites portions (purification n°3.b) ?

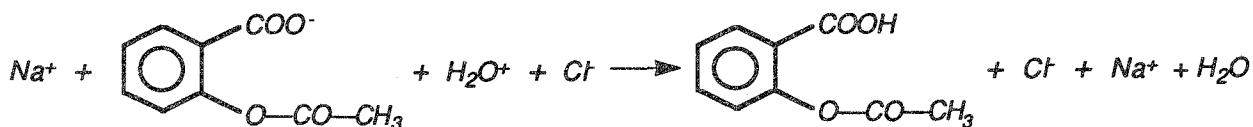
La solution d'hydrogénocarbonate constitue un tampon basique, il faut éviter de saponifier l'ester (aspirine) et éviter qu'un dégagement violent de dioxyde de carbone entraîne un débordement.

- 11 Quelle masse d'hydrogénocarbonate de sodium a-t-on utilisée pour préparer 70 cm³ de solution saturée à la température de 20°C (purification 2.b).

La solution saturée contient 100 g/l à 20°C. On a donc utilisé 7 g d'hydrogénocarbonate.

- 12 Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ? Ecrire l'équation de réaction (purification n°3.b).

L'acide chlorhydrique réagit avec l'acétylsalicylate (ionique et soluble dans l'eau) pour former l'acide acétylsalicylique moins soluble.



13 Dans le procédé de purification n°3.a, pourquoi ne faut-il ajouter qu'une petite quantité d'éthanol ?

Pour éviter qu'une trop grande quantité d'aspirine reste en solution après refroidissement.

14 Calculer les nombres de moles des réactifs utilisés (ou quantités de matière) :

Avec la masse molaire moléculaire de l'acide salicylique (138 g mol⁻¹), on calcule :

• Acide salicylique : 0,022 mole (3 g), 0,036 mole (5 g), ou 0,073 mole (10 g) ;

Avec la densité (1,082) et la masse molaire moléculaire de l'anhydride acétique (102 g mol⁻¹), on calcule :

• Anhydride acétique : 0,063 mole (6 cm³), 0,074 mole (7 cm³), 0,159 mole (10 cm³) ;

L'anhydride acétique est donc en excès.

15 Donner le nombre de moles d'anhydride acétique en excès.

L'équation-bilan montre qu'on utilise une mole d'anhydride pour une mole d'acide salicylique, l'excès d'anhydride est donc 0,041 mole, 0,038 mole ou 0,086 mole.

16 Si le rendement était de 100 %, quelle masse d'aspirine devrait-on obtenir ?

Le nombre de moles d'aspirine est égal au nombre de moles d'acide salicylique, avec la masse molaire moléculaire de l'aspirine (180 g mol⁻¹) on calcule 3,96 g ou 6,48 g ou 28,62 g.

17 Au cours d'une expérience, on est parti de 6 g d'acide salicylique, l'aspirine préparé pesait 6,95 g. Calculer le rendement.

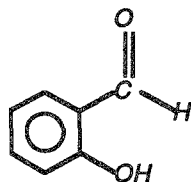
88,8 %.

18 Dans une autre expérience (prise initiale de 5 g d'acide salicylique, et purification n°3.b), on a obtenu 44,5 g d'aspirine, calculer le rendement.

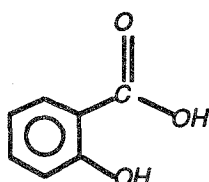
69 %.

19 Quel est le point commun entre l'écorce de saule et les fleurs de reine des prés ?

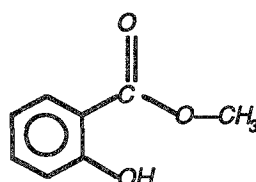
Elles contiennent des précurseurs de l'acide salicylique.



Aldéhyde salicyllique



acide salicyllique



salicylate de méthyle

20 Calculer le rendement de votre préparation.

III. ANALYSE :

On cherche à déterminer la quantité d'aspirine contenue dans un comprimé ou une masse donnée de poudre du commerce.

3.1. Principe :

L'acide acétylsalicylique présente une fonction acide carboxylique (acide faible) et une fonction ester. On peut donc :

— Doser l'aspirine en tant qu'acide par une solution alcaline de concentration connue (3.2).



— Ou bien, après avoir transformé quantitativement l'acide en carboxylate par la soude (hydroxyde de

sodium), on traite l'ester par un excès de soude. Une partie est consommée pour saponifier l'ester, puis l'excès est dosé par un acide de concentration connue (3.3). L'expérience montre que l'ionisation de la fonction phénol n'est pas accessible dans les conditions de mesure utilisées.



3.2. Dosage de l'acide acétylsalicyllique (aspirine) par l'hydroxyde de sodium :

1 MATÉRIELS ET PRODUITS

- Aspirine en sachet (poudre) ou en tube (comprimés)
- Hydroxyde de sodium à 0,1 mol. l⁻¹
- Phénolphthaléine ou pHmètre et solutions tampons si l'on a choisi le mode opératoire II.2.5.2.
- Éthanol à 90°C.
- Balance
- Burette de 25 cm³
- Fioles jaugées de 500 cm³ (et 100 cm³ si l'on a choisi le mode opératoire II.2.5.2).
- Eprouvette graduée 50 cm³
- Erlenmeyer ou bécher ≥ 150 cm³

2 MODES OPÉRATOIRES

2.a) Peser exactement une masse de poudre (de l'ordre de 1,70 g) dans un erlenmeyer.

Ajouter environ 40 cm³ d'éthanol à 90°C en agitant pour dissoudre la poudre. Ajouter quelques cm³ d'eau, agiter.

Quand la dissolution est complète, ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine, et titrer par une solution de soude de concentration indiquée placée dans la burette.

On pourra conserver la solution obtenue à l'équivalence pour effectuer le second type de dosage (voir 3.3.1.a). Dans ce cas, on dissoudra et on dosera la poudre directement dans un ballon rodé.

2.b) Pour doser l'aspirine dans un comprimé (on donnera l'étiquette) l'aspirine étant peu soluble dans l'eau, broyer le comprimé soigneusement dans un mortier.

Transvaser la poudre obtenue dans une fiole jaugée de 500 cm³. Rincer le mortier et verser l'eau de rinçage dans la fiole. Compléter à 500 cm³. Agiter. Eventuellement, placer la fiole sur un agitateur magnétique (froid) pendant 15 min.

Prélever 100 cm³ de la solution d'aspirine, et les mettre dans un erlenmeyer ou un bécher. Ajouter 4 gouttes d'une solution de phénolphthaléine.

Titre le contenu de l'erlenmeyer (ou du bécher).

Recommencer une fois. Soit V₁ et V₂ les volumes de soude mesurés dans les deux expériences, si V₁ et V₂ diffèrent de plus de 0,3 cm³, recommencer une troisième fois (V₃). Prendre les deux valeurs les plus proches et faire la moyenne : V.

On peut aussi utiliser un pHmètre : étalonner l'appareil avec les solutions tampons fournies, (pendant la dissolution de la poudre).

Procéder comme précédemment sans ajouter la phénolphthaléine.

Ajouter la soude cm³ par cm³, puis par 1/2 cm³ quand les variations du pH s'accroissent. Arrêter l'addition de soude quand le pH arrive à 11.

Tracer la courbe pH = f (volume de soude).

Déterminer le volume de soude à l'équivalence V.

3 RÉSULTATS

Calculer la masse d'aspirine contenue dans l'échantillon (poudre ou comprimé).

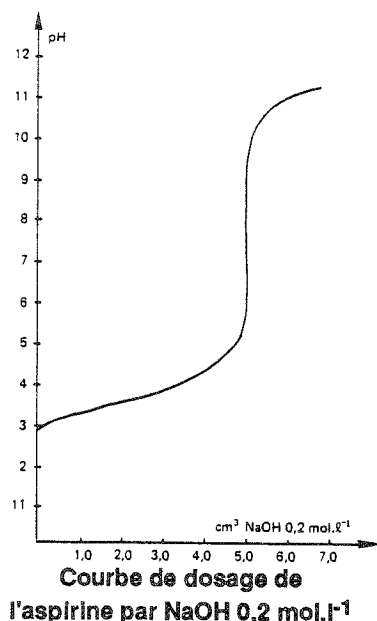
Donner le pourcentage en masse d'aspirine dans l'échantillon.

Comparer ce que vous trouvez à la valeur indiquée sur l'emballage.

4. QUESTIONS (mode opératoire 2.b)

4.a) Avant l'addition, peut-on ajouter de l'eau dans la solution d'aspirine, par exemple pour que les électrodes plongent mieux ?

Oui car on ne change rien à la quantité d'aspirine à doser.



4.b) Si vous avez utilisé un pHmètre, indiquez un indicateur coloré adapté pour le dosage de l'aspirine.

Le point d'équivalence se situe dans la zone de virage de la phénol-phtaléine.

4.c) Déterminer le pKa de l'acide acétylsalicylique sur la courbe de variation du pH qui a été tracée, ou sur une courbe fournie.

3,48 d'après le Merck Index; 8^e éd., 1968, p.12.

4.d) Est-ce un acide fort ou faible ?

Relativement faible.

4.e) L'aspirine se fixe sur la muqueuse de l'estomac préférentiellement sous forme moléculaire, et peut créer des lésions, particulièrement dans le cas d'une muqueuse irritée ou dans celui d'hyperacidose. Le pH gastrique est voisin de 1. A ce pH, le rapport des quantités d'acétylsalicylate et d'acide acétylsalicylique (A-/AH) exprimés en nombre de moles est-il : > 100 ? = 100 ? < 100 ?

< 100.

4.f) Même question à pH 8 ?

> 100.

4.g) Indiquer sur cette courbe le point figuratif de l'acide et celui du carboxylate de sodium.

Point de départ de la courbe et point d'équivalence.

4.h) Comparer la valeur du pKa à celles d'autres acides carboxyliques que vous connaissez.

Acide ascorbique 4,1.

4.i) L'acide carbonique dont la formule serait H₂CO₃ est instable et se décompose en H₂O et CO₂. Pour déterminer son pKa on peut faire un dosage "en sens inverse" : on dose une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, de formule Na⁺ + HCO₃⁻, par l'acide chlorhydrique H⁺ + Cl⁻. Préciser sur la courbe de variation du pH enregistrée lors d'un dosage de ce type (fournie), le point figuratif de l'hydrogénocarbonate (HCO₃⁻).

4.j) Déterminer le pKa de l'acide carbonique ?

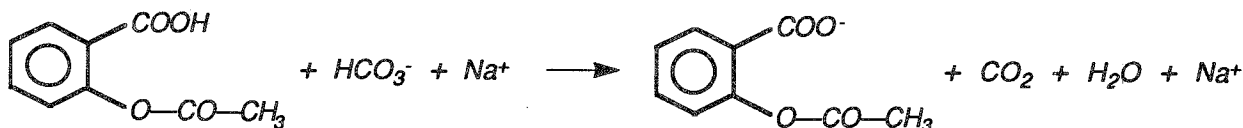
6,4.

4.k) Des comprimés "d'aspirine soluble" contiennent à l'état anhydre, à la fois de l'aspirine et de l'hydrogénocarbonate de sodium :

Que se produit-il quand on met un comprimé dans l'eau ?

L'hydrogénocarbonate (base) réagit avec l'acide acétylsalicylique.

4.l) Ecrire l'équation de réaction



4.m) Dans quel domaine de pH se situe la solution ?

Le pH d'une solution d'acétylsalicylate de sodium (point d'équivalence sur la courbe précédente), pH 8.

4.n) Pourquoi l'aspirine est-elle plus soluble sous cette forme ?

L'acétylsalicylate de sodium, ionique, est plus soluble que la forme moléculaire.

4.o) La notice qui accompagne cette présentation d'aspirine porte la mention "reboucher le tube avec soin immédiatement après usage, l'action de la cartouche déshydratante contenue dans le bouchon favorise

la conservation des comprimés". Pourquoi ?

L'acétylsalicylate qui se forme au contact de l'humidité est en milieu alcalin et subit la saponification.

4.p) Sur une boîte de comprimés on lit :

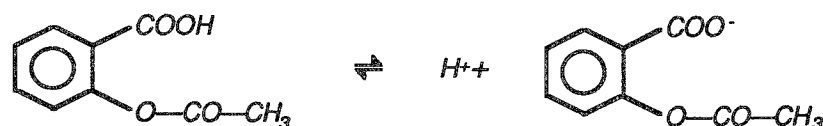
- acide acétylsalicylique 0,32 g
- phosphate monocalcique 0,20 g
- carbonate acide de sodium 1,90 g
- acide citrique 1,05 g

ce qui se traduit dans la nomenclature chimique que vous connaissez par :

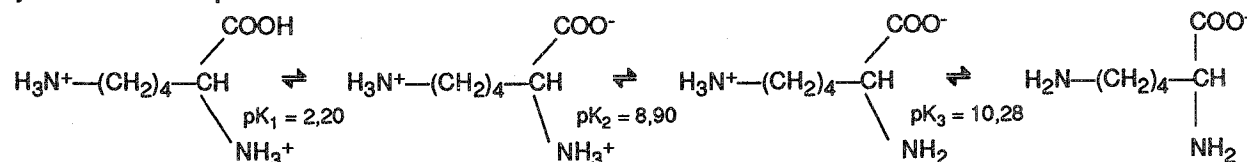
- acide acétylsalicylique 0,32 g
- dihydrogénophosphate de calcium 0,20 g
- hydrogénocarbonate de sodium 1,90 g
- acide citrique 1,05 g

Sachant que c'est le composé majoritaire en masse qui a l'effet principal, et que le pH de l'estomac est dû essentiellement à l'acide chlorhydrique, écrire l'équation de la principale réaction qui se produit et expliquer l'effet de ces comprimés.

L'acide chlorhydrique réagit avec l'hydrogénocarbonate. L'acidité diminue. La proportion d'acétylsalicylate (plus soluble et moins fixé sur la muqueuse) augmente.



4.q) Dans un autre médicament, l'aspirine est sous forme d'acétylsalicylate de lysine. L'étiquette indique : 0,90 g par sachet d'acétylsalicylate de lysine correspondant à 0,5 g d'acide acétylsalicylique. La lysine est un composé de formule :



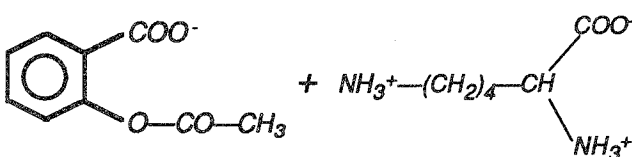
A quelle famille de composé chimique appartient-il ?

Acide aminé.

4.r) Quelles fonctions chimiques reconnaît-on ?

Une fonction acide carboxylique, deux fonctions amine primaire

4.s) Ecrire la formule de l'acétylsalicylate de lysine ?



4.t) Pourquoi ce composé est-il efficace ?

Comme l'hydrogénocarbonate, la lysine en solution a des propriétés tampon (pK_a 2,20 - 8,90 et 10,28 à 38°C)

4.u) Une troisième solution consiste en l'utilisation d'un enrobage gastrorésistant qui traverse l'estomac sans être attaqué par les enzymes qu'il contient. Détruit par les enzymes de l'intestin, il libère l'aspirine. Le milieu intestinal étant à pH 8, pourquoi est-ce une méthode efficace ?

L'aspirine y est majoritairement sous forme de carboxylate plus soluble et moins fixé que la forme acide.

3.3. Dosage en retour de l'excès de soude après saponification de l'acide acétylsalicylique (aspirine)

Trois modes opératoires sont proposés :

1 MATÉRIEL ET PRODUITS

1.a) Dans le mode opératoire N° 1, on utilise le produit résultant du premier dosage (voir 3.2.2.a).

- Hydroxyde de sodium molaire
- Acide sulfurique de concentration connue
- Réfrigérant adapté au ballon rodé précédemment utilisé
- Burette de 50 cm³
- Pipette de 25 cm³.

1.b) Comprimés d'aspirine

- Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol l⁻¹ (Normadose)
- Acide chlorhydrique à 0,05 mol l⁻¹
- Phénoiphtaléine
- Erlenmeyer, bécher
- Fiole jaugée de 100 cm³
- Pipette de 10 cm³
- Burette de 25 ou 50 cm³

1.c) Remplacer l'acide chlorhydrique par une solution d'acide sulfurique de même concentration.

- Burette de 50 cm³
- Bécher de 250 cm³
- Pipettes de 25 cm³ et 10 cm³
- Éprouvette graduée de 25 cm³
- Fiole jaugée de 250 cm³

2 MODES OPÉRATOIRES

2.a) On ajoute exactement 25 cm³ de soude de concentration 1 mol l⁻¹ au mélange résultant du premier dosage (III.3.2.2.a).

Adapter un réfrigérant au ballon rodé, chauffer à reflux pendant 20 min.

Après refroidissement, doser l'excès de soude par de l'acide sulfurique de concentration connue placée dans la burette.

2.b) Placer un comprimé d'aspirine dans un erlenmeyer.

Ajouter 10 cm³ de soude de concentration connue (voisine de 1 mol l⁻¹).

Chauffer doucement jusqu'à ébullition. **Laisser refroidir.** Transférer la solution dans une fiole jaugée de 100 cm³. Rincer l'erlenmeyer avec de l'eau distillée et ajouter l'eau de rinçage à la fiole jaugée, compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Prélever 10 cm³ de cette solution (S). Mettre dans un bécher. Ajouter 3 gouttes de solution de phénoiphtaléine. Titrer par de l'acide chlorhydrique de concentration connue (voisine de 0,05 mol l⁻¹).

Noter le volume versé à l'équivalence. Recommencer une fois. Eventuellement faire un troisième dosage si les volumes d'acide chlorhydrique mesurés s'écartent de plus de 0,2 cm³.

2.c) Peser exactement 3 comprimés d'aspirine dans un bécher de 250 cm³. Soit P (g) le résultat de la mesure.

Ajouter 25 cm³ de soude à 1 mol l⁻¹ prélevés avec une pipette. Ajouter 25 cm³ d'eau distillée mesurés à l'éprouvette.

Chauffer doucement pendant une dizaine de minutes. Laisser refroidir.

Verser dans une fiole jaugée de 250 cm³. Ajouter l'eau de lavage du bécher au contenu de la fiole, compléter à 250 cm³ avec de l'eau distillée.

Agiter pour bien homogénéiser. Introduire cette solution alcaline dans une burette de 50 cm³.

Introduire 10 cm³ de solution d'acide sulfurique à 0,05 mol l⁻¹ dans un erlenmeyer, avec quelques gouttes de solution de phénoiphtaléine.

Verser la solution contenue dans la burette jusqu'au virage de la phénoiphtaléine. Soit V₁ le volume mesuré.

Recommencer le dosage une fois ; si les volumes mesurés s'écartent de plus de 0,3 cm³, procéder à un troisième dosage.

Effectuer les calculs avec la moyenne des deux résultats les plus voisins.

3 RÉSULTATS

3.a) Si l'on a choisi le mode opératoire 3.3.2.a :

1°) Sous quelle forme se trouve l'aspirine à l'issue du premier dosage ?

L'aspirine est sous forme d'acétylsalicylate.

- 2°) Quel est le rapport entre le nombre de moles d'ions OH^- utilisé pour saponifier l'ester et le nombre de moles d'aspirine ?

On utilise une mole d'ions OH^- par mole d'acétylsalicylate pour saponifier l'ester.

- 3°) Quel est la quantité de moles d'ions OH^- dont on dispose ?

0,025 mole d'ions OH^- .

- 4°) Soit V_1 le volume d'acide sulfurique de concentration C_1 utilisé. Exprimer le nombre (X) de moles d'ions OH^- restant dans la solution après saponification.

$$2 C_1 V_1 = X.$$

- 5°) Combien de moles d'ions OH^- a-t-on consommées ?

0,025 - X.

- 6°) Quelle était la masse en grammes d'aspirine contenue dans la prise initiale ?

$$180 \times (0,025 - X).$$

3.b) Si l'on a choisi le mode opératoire 3.3.2.b :

- 1°) C_1 étant la concentration connue de la soude, combien de moles d'ions OH^- a-t-on ajoutées à l'aspirine contenue dans l'erlenmeyer ?

$$0,01 \times C_1.$$

- 2°) C_2 étant la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé, et V_2 le volume consommé, combien restait-il de moles d'ions OH^- (X) dans les 10 cm^3 de solution S ?

$$X = C_2 V_2.$$

- 3°) Combien y avait-il de moles d'ions OH^- dans la solution S ?

$$10 X.$$

- 4°) Combien restait-il de moles d'ions OH^- dans l'erlenmeyer après le chauffage et avant dilution à 100 cm^3 ?

$$10 X.$$

- 5°) Combien restait-il de moles d'aspirine (Y) dans le comprimé ?

$$1/2 (0,01 C_1 - 10 X).$$

En effet, par mole d'aspirine, on utilise une mole d'ions OH^- pour saponifier l'ester et une mole d'ions OH^- pour neutraliser la fonction acide carboxylique.

- 6°) Quelle masse (grammes) d'aspirine contient un comprimé ?

$$180 Y.$$

- 7°) Comparer aux indications de l'étiquette.

3.c) Si l'on a choisi le mode opératoire 3.3.2.c :

- 1°) m : masse d'aspirine contenue dans les comprimés

M : masse molaire de l'aspirine (180 g mol^{-1})

Des ions OH^- sont consommés pour hydrolyser la fonction ester et pour transformer la fonction acide carboxylique en carboxylate, deux moles d'ions OH^- sont donc consommées par mole d'aspirine.

Exprimer le nombre (X) de moles d'ions OH^- restant dans la solution quand tout l'acide acétylsalicylique a réagi.

$$(25 / 1000) - 2 (m / M) = X.$$

- 2°) Exprimer la concentration de la solution alcaline (C_1) après dilution à 250 cm^3 ?

$$(4X) \text{ mol l}^{-1} = C_1.$$

3°) Vous avez utilisé V_1 cm³ de cette solution pour neutraliser 10 cm³ de solution sulfurique à 0,05 mol.l⁻¹. Calculer C_1 .

L'acide sulfurique est un diacide. Par suite : $C_1 V_1 = 2 (0,05 \times 10) = 1$.

4°) Dans une expérience, on a trouvé V_1 égal à 30 cm³. Calculer la masse d'aspirine m contenue dans les comprimés ?

$m = 1,500$ g.

5°) Calculer la masse d'aspirine contenue dans un comprimé et comparer aux indications données par le fabricant ?

$m / 3$.

4 QUESTIONS

4.a) De quel matériel avez-vous besoin pour ce dosage, et comment procéderez-vous ?

Voir 3.3.1.

4.b) Quel instrument utiliser pour introduire la soude dans l'ermeneyer ? (3.3.2.b).

Une pipette de 10 cm³. Ce volume qui sert pour calculer la masse d'aspirine contenue dans le comprimé doit être mesuré avec précision.

4.c) Même question pour le volume de solution S qui est titré par l'acide chlorhydrique ? (3.3.2.b).

Une pipette de 10 cm³.

4.d) Il est plus facile de repérer l'apparition d'une couleur que sa disparition. Dans le mode opératoire 3.3.2.b, on a mis l'indicateur coloré dans la solution basique, on repère donc l'équivalence par la disparition de sa couleur violette. Comment aurait-on pu procéder pour observer l'apparition de cette coloration ?

Voir le mode opératoire 3.3.2.c.

4.e) Pourquoi est-il difficile de doser directement l'aspirine en solution aqueuse par la soude ?

L'aspirine est peu soluble dans l'eau. Pour avoir des résultats précis, il faudrait utiliser de la soude très diluée (facilement carbonatée).

4.f) Quel est l'intérêt de la dilution opérée dans la fiole jaugée ? (3.3.2.b et 3.3.2.c).

Avec une solution dix fois plus concentrée, on aurait utilisé plusieurs (dix) burettes de solution acide, ou bien il aurait fallu utiliser une solution d'acide dix fois plus concentrée, c'est-à-dire se contenter d'un résultat moins précis et prendre le risque de transformer aussi en acides l'anion salicylate et l'anion acétate présents dans la solution.

4.g) Quel est le pH à l'équivalence lorsqu'on dose une solution aqueuse de soude par de l'acide chlorhydrique ?

7.

4.h) La phénolphthaléine a un domaine de virage compris entre pH 8,2 et pH 10. Son emploi est-il justifié ?

La courbe de variation du pH au cours du dosage d'une base forte par un acide fort présente un saut brutal de pH autour de l'équivalence. A pH 9, le défaut d'acide est négligeable. Et il vaut mieux ne pas dépasser le point équivalent et ne pas prendre le risque de transformer en acides l'acétylsalicylate et l'acétate qui sont encore dans la solution (et dont les points d'équivalence sont à pH plus bas).

4.i) Pourquoi recommande-t-on d'utiliser une pipette pour introduire 25 cm³ de soude dans le bécher en début de manipulation ? (3.3.2.c).

On se sert de la quantité exacte de moles d'ions OH⁻ contenue dans ce volume de soude pour le calcul. Il faut donc utiliser un instrument délivrant des volumes mesurés avec précision.

4.j) Pourquoi utilise-t-on une éprouvette pour ajouter 25 cm³ d'eau à la solution précédente ?

Ce volume n'intervient pas dans le calcul. On peut donc utiliser un instrument moins précis.

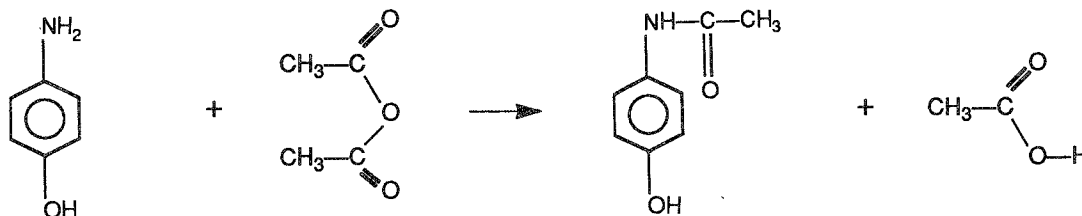
4.k) A l'aide de quel instrument introduit-on 10 cm³ de solution sulfurique dans l'erenmeyer ? (3.3.2.c).

Avec une pipette.

IV. PRÉPARATION DE L'ACÉTANILIDE :

L'aspirine a été préparée à partir de l'acide salicylique et de l'anhydride éthanóïque, par réaction de l'anhydride sur la fonction phénol du premier.

Par réaction de l'anhydride éthanóïque sur la fonction amine de la parahydroxyaniline (ou paraaminophénol), on obtient un autre analgésique, le paracétamol (parahydroxyacétanilide) :



4.1. Données :

1 ACÉTANILIDE :

- Masse molaire moléculaire : 135 g mol⁻¹
- Point de fusion : 114°C
- Point d'ébullition : 395°C
- Solubilité dans l'eau : 1 g dans 185 cm³
- Solubilité dans l'éther : 1 g dans 18 cm³.

2 ANILINE (ou benzénamine) :

- Masse molaire moléculaire : 93 g mol⁻¹
- Point de fusion : -6,2°C
- Point d'ébullition : 184,4°C
- Solubilité dans l'eau : 34 g dm⁻³
- Soluble dans l'éther.

3 ANHYDRIDE ÉTHANOÏQUE :

- Voir 2.1.
- Masse molaire moléculaire : 102 g mol⁻¹
- Densité : 1,082.

4.2. Références :

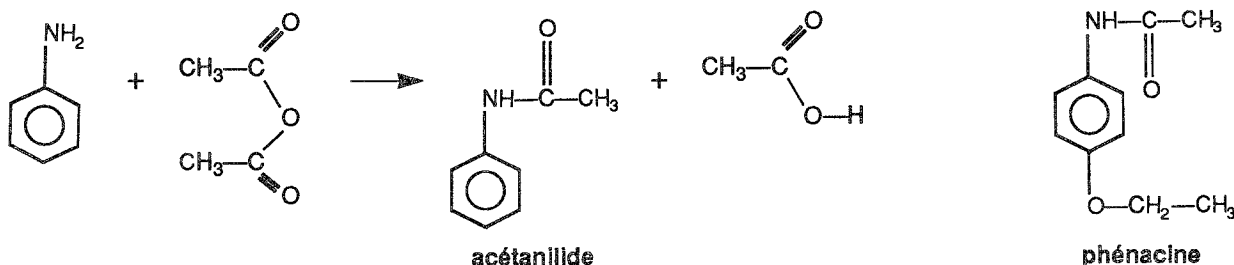
- Olympiades 1985 : Concours National, p. 11 ;
- Olympiades 1986 (Poitiers), p. 62.

Consulter aussi :

- A. Vogel, *A text-book of Practical Organic Chemistry*, 4^e éd., 1978, p. 684.
- R.Q. Brewster et al., *Unitized Experiments in Organic Chemistry*, 3^e éd., 1970, p. 158.
- M. Blanchard-Desce et al, *Chimie organique expérimentale*, Hermann, 1987, p. 317.
- H. Hart et al., *Manuel de laboratoire*, 5^e éd., Guérin, 1983, p. 276.
- A. Lespagnol, *Chimie des médicaments*, Technique et Documentation, 1974, tome 1, p. 237.

4.3. Principe :

Le même type de réaction est mis en oeuvre pour préparer l'acétanilide :



L'acétanilide avait été utilisée comme antipyrétique sous le nom d'"antifébrine", puis abandonnée pour la "phénacine" (dérivé paraéthoxylé de l'acétanilide) présentant moins d'effets nocifs. Aujourd'hui on leur préfère le paracétamol.

Deux préparations ont été proposées, elles mettent en jeu des quantités de produits différentes, la première est plus rapide.

4.4. Matériel et produits :

- | | | |
|---|--|-------------------------------------|
| 1 | — Bêchers de 150 cm ³ et 100 cm ³ | — Pipette graduée, propipette |
| | — Trompe à vide, fiole à filtration | — Erlenmeyer de 100 cm ³ |
| | — (banc Köfler) | — (étuve à 80°C) |
| | — Cristalliseur ou cuvette | — Büchner |
| | — Éthanoate de sodium | — Acide chlorhydrique concentré |
| | — Aniline | — Anhydride éthanoïque |
| | — Mélange d'eau et de glace | |
| 2 | — Ballon à fond rond de 500 cm ³ | — Réfrigérant adapté |
| | — Chauffe-ballon adapté | — Bécher de 1 litre |
| | — Büchner ou filtre en verre fritté | — Trompe à eau |
| | — Bain de glace | — Étuve à 90°C |
| | — Petit cristalliseur (taré) | — Banc Köfler |
| | — (chromatographie sur couches minces CCM) | |
| | — Aniline fraîchement distillée sous pression réduite | |
| | — Anhydride éthanoïque | |
| | — (cyclohexane et éthanoate d'éthyle pour chromatographie CCM) | |

4.5. Modes opératoires :

1.a) PRÉPARATION

Peser 1,2 g d'éthanoate de sodium cristallisé qu'on dissout dans 12,5 cm³ d'eau distillée (solution A).

Dans un bécher contenant 65 cm³ d'eau, introduire 2,3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2,5 g d'aniline (soit environ 2,5 cm³). Agiter (solution B).

Ajouter 3,2 cm³ d'anhydride éthanoïque à la solution B, agiter jusqu'à dissolution, puis verser immédiatement dans A. Agiter vigoureusement et refroidir dans un mélange eau/glace.

L'acétanilide précipite.

1.b) SÉPARATION

Filtrer sur büchner. Laver avec très peu d'eau. Essorer les cristaux sur papier filtre. Peser.

1.c) PURIFICATION

Introduire les cristaux dans un erlenmeyer. Ajouter environ 15 cm³ d'eau par gramme de produit. Porter à ébullition : l'acétanilide fond en formant de petites gouttes huileuses au fond du récipient ; si ces gouttelettes ne se dissolvent pas totalement, ajouter un peu d'eau jusqu'à dissolution complète.

Laisser refroidir dans un mélange de glace et d'eau. Quand la précipitation est achevée, filtrer sur büchner les cristaux obtenus, laver directement sur le filtre avec très peu d'eau froide, deux ou trois fois.

Sécher à l'étuve jusqu'à masse constante. Peser l'acétanilide obtenue (m).

Mesurer le point de fusion sur un banc Köfler.

2.a) PRÉPARATION

Placer 20,5 g d'aniline, 21,5 g d'anhydride éthanoïque et 21 g d'acide éthanoïque dans un ballon à fond rond de 500 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux.

Porter à ébullition doucement à l'aide d'un chauffe-ballon.

Maintenir l'ébullition pendant 30 min.

2.b) SÉPARATION

Arrêter le chauffage, démonter le réfrigérant, verser lentement le liquide chaud dans un bécher de 1 litre contenant 500 cm³ d'eau froide, en agitant énergiquement. Refroidir dans un bain de glace. L'acétanilide précipite.

Essorer sur büchner. Laver avec un peu d'eau froide. Sécher à l'étuve jusqu'à masse constante dans un petit cristalliseur préalablement taré.

2.c) PURIFICATION

On peut opérer comme précédemment, ou négliger cette étape si le temps disponible ne la permet pas.

Peser (m). Prendre le point de fusion.

On peut aussi faire un chromatogramme sur couches minces. On élue avec un mélange de cyclohexane et d'éthanoate d'éthyle (v/v).

4.6. Résultats :

- Combien de moles d'aniline a-t-on utilisées ?
0,027 (4.5.1) et 0,220 (4.5.2).
- Combien de moles d'anhydride acétique ?
3,46 g soit 0,034 mole (4.5.1.) et 0,211 mole (4.5.2.). Il y a donc un excès d'anhydride (4.5.1.) ou d'aniline (4.5.2.).
- Combien aurait-on obtenu d'acétanilide si la réaction avait été complète ?
3,63 g (4.5.1.) ou 28,48 g (4.5.2).
- Calculer le rendement ?
(100 m / 3,63) % (4.5.1.) ; (100 m / 28,48) % (4.5.2.).

4.7. Questions :

- Sous quelle espèce est l'aniline dans la solution B ?

On a formé l'ion anilinium (associé à l'ion chlorure).



Que se passe-t-il quand on mélange les solutions A et B ?

Il se forme de l'acide acétique et de l'aniline. L'acide acétique catalyse la réaction. Les ions Cl^- et Na^+ favorisent la précipitation de l'acétanilide (effet de force ionique).

- Quel est le rôle de l'acide éthanoïque ?

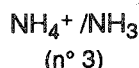
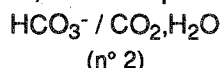
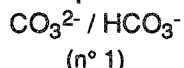
Catalyseur et solvant.

Pourquoi peut-on laver l'acétanilide à l'eau froide ?

Le produit est peu soluble dans l'eau froide.

V — QUELQUES QUESTIONS SUR CE THEME

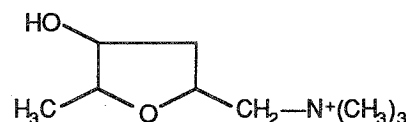
- Dans l'aspirine "tamponnée", l'effet tampon résulte de l'un des couples acide/base suivant. Lequel ?



Couple acide/base n° 2.

- La muscarine est le "principe" toxique de plusieurs variétés d'amanites. Donnez deux fonctions chimiques présentes dans cet ion.

Ammonium, éther, alcool.

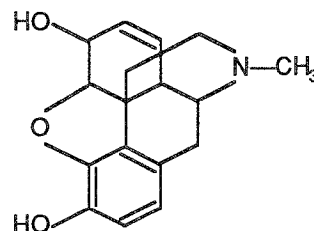


Référence : Concours national, 1985.

- Citer trois fonctions chimiques présentes dans la morphine :

Alcool, phénol, éther, amine.

Référence : Amlens, Nice-Toulon, 1985.



- L'acide acétylsalicylique (aspirine) (HA) se dissocie partiellement et conduit à l'équilibre :



Est-ce un électrolyte faible ou fort ? Dans l'estomac où le pH est < 7 (ou > 7 ?), l'aspirine (partiellement dissociée) rencontre le milieu gastrique riche en ions H_3O^+ : va-t-il y avoir augmentation ou diminution de cette dissociation ? L'équilibre va-t-il se déplacer vers la gauche ou vers la droite ?

Faible ; < 7 ; diminution ; gauche.

Référence : Caen, 1985.

- 5 Afin d'atténuer les maux d'estomac, une personne absorbe 3,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium ("bicarbonate") NaHCO_3 (masse molaire 84 g mol^{-1}). Quel sera le volume de dioxyde de carbone libéré dans l'estomac ? (ibid.)

0,8 l.

- 6 Le composé de formule $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ est-il : A une cétone ? B une amine ?
C une amide ? D un ester ?
E un nitrile ?

C une amide.

Référence : Créteil, 1985.

- 7 L'isocyanate de méthyle ($\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) est responsable en décembre 1984 de la tragédie de Bhopal (Inde). Est-ce un intermédiaire de l'industrie des engrais ? du pétrole ?
des pesticides ? des colorants ?
des médicaments ?

Des pesticides.

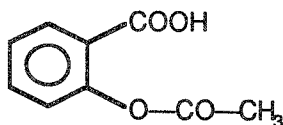
Référence : Créteil, 1985.

- 8 Une solution aqueuse d'un acide AH à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH de 4,5. Est-ce un acide fort ou faible ? Son coefficient de dissociation (ou degré d'ionisation) est-il : 1 % ? 3,2 % ? 5,4 % ? ou 8,2 % ?

Faible ; 3,2 %.

Référence : Grenoble, 1985.

- 9 Un comprimé d'aspirine contient 250 mg d'acide orthoacétylsalicylique ($M = 180 \text{ g mol}^{-1}$) qui en est le "principe actif".



A 25°C , la solubilité de cet acide est 2,5 g par litre d'eau. Calculer :

— La quantité minimale d'eau nécessaire pour que tout l'acide contenu dans un comprimé passe en solution. On désigne par A la solution ainsi obtenue.

100 cm^3 .

— La concentration en mole d'acide par litre de cette solution A.

$0,0139 \text{ mol.l}^{-1}$

— Le pH de cette solution, sachant que la constante d'acidité de l'acide orthoacétylsalicylique est $3,3 \cdot 10^{-4}$

2,67.

Comme le montre la valeur du pH, la solution A est très acide. L'ingestion répétée d'aspirine peut entraîner des troubles gastriques. C'est pourquoi on utilise parfois des comprimés d'aspirine tamponnée par NaHCO_3 (hydrogénocarbonate de sodium).

— Rappeler brièvement la définition d'une solution tampon.

Le pH varie peu au cours de l'addition de base ou d'acide fort, ou au cours d'une dilution.

— Écrire les réactions possibles de l'eau sur HCO_3^- .



— H_2CO_3 étant un acide plus faible que l'aspirine, comment sont déplacés les équilibres acido-basiques précédents lorsqu'on dissout dans l'eau un comprimé d'aspirine tamponnée. Quelle est la nature du gaz produit ?

(1) est déplacé vers la gauche, (2) vers la droite ; CO_2 .

Référence : Lyon, 1985.

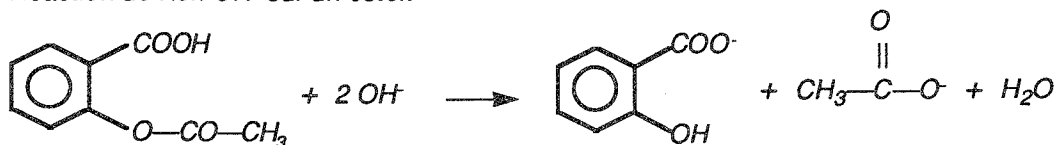
10 Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspirine ?

Acide carboxylique et ester.

Référence : Poitiers, 1985.

11 Qu'est-ce qu'une réaction de saponification ? Ecrivez l'équation de saponification de l'aspirine. (ibid.)

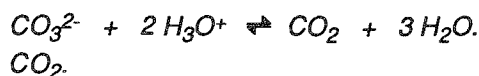
Réaction de l'ion OH^- sur un ester.



12 La magnésie calme les brûlures d'estomac. Pourquoi ? (ibid.)

C'est une base qui consomme les ions H_3O^+ en excès.

13 Un comprimé effervescent contient, en plus du produit actif comme médicament, de l'acide citrique et du carbonate de sodium (solides). L'acide citrique est un acide organique faible. De quel gaz sont constituées les bulles observées ?



Référence : Rouen, 1985.

14 Parmi les produits chimiques courants, quels sont ceux qui sont acides (A), basiques (B) ou neutres (N) (N : $6,5 < \text{pH} < 7,5$) : débouche-lavabo, détartrants, décape-four, aspirine, coca-cola, whisky, sang, ciment ?

Dans l'ordre, B, A, B, A, A, A, N, B.

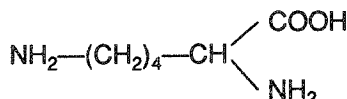
Référence : Toulouse, 1985.

15 L'ion hydrogénocarbonate peut agir comme un acide ou comme une base. Quelle réaction traduit son comportement basique ?



Référence : Concours national 1986.

16 La lysine est un acide aminé basique dont la formule semi-développée est donnée. Cette formule recouvre-t-elle plusieurs stéréoisomères ? Pourquoi ?

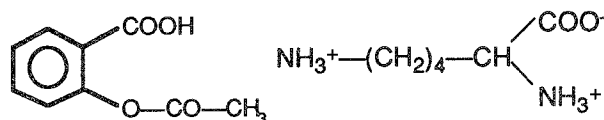


Le carbone 2 est asymétrique : il y a 2 énantiomères.

Référence : Amiens 1986.

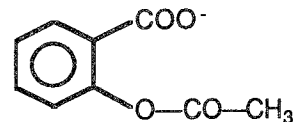
17 En pharmacie, l'aspirine est souvent vendue sous forme d'acétylsalicylate de lysine. Pourquoi ? (ibid.)

L'ion dérivé de la lysine est un ampholyte qui confère à la solution des propriétés tampon.

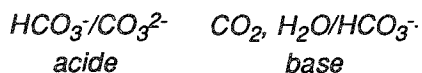


18 On donne la formule développée de l'aspirine. Déterminer sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire. (ibid.)

$\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$; 180 g mol^{-1} .



19 L'ion hydrogénocarbonate est susceptible d'intervenir dans deux couples acide/base. Lesquels ? Quel rôle joue-t-il dans chacun de ces couples ?



Référence : Lille, 1986.

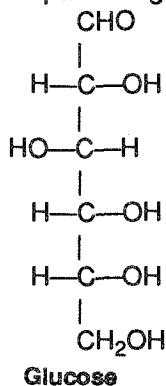
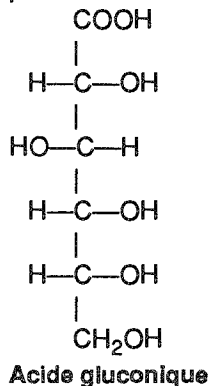
20 Le manganèse-cuivre Oligosol est un médicament distribué en flacon pressurisé doseur pour la voie perlinguale de 60 cm^3 . Sur la notice on lit :

• gluconate de manganèse	0,590 mg	• gluconate de cuivre	0,518 mg
• glucose	10 cg	• eau purifiée Q.S.P.	2 ml

Que signifie Q.S.P. ?

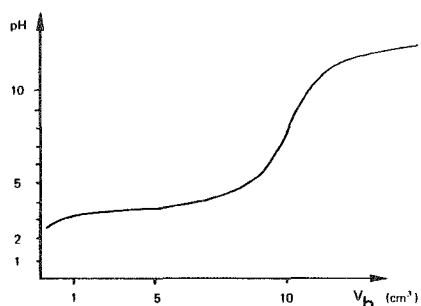
Quantité Suffisante Pour.

Sachant que le manganèse et le cuivre sont au degré d'oxydation + II et connaissant les formules de l'acide gluconique et du glucose, écrire les formules des gluconates ? Quel est le type de réaction qui permet d'obtenir l'acide gluconique à partir du glucose ?

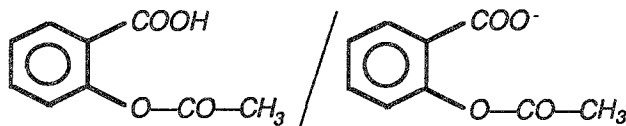


$[\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COO}^-]_2 \text{Cu}^{2+}$ (ou Mn^{2+}) ; oxydation.

Référence : Nice-Toulon 1986.



21 On dose 100 cm³ de solution d'aspirine à l'aide d'une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium. On suit au pHmètre l'évolution du pH en fonction du volume de soude versée. On obtient la courbe suivante. Quel est le pH à l'équivalence ? L'aspirine est-elle un acide fort ou faible ? (ibid.).



pH 8 ;
faible.

22 Vous connaissez les noms des composés suivants. S'agit-il d'hormones (h), de protéines ou polypeptides (p), de médicaments (m), d'antibiotiques (a), d'enzymes (e). L'un d'eux se distingue des autres. Lequel ? Pourquoi ?

- Insuline : h, p, m
- Aspirine : m
- Pénicilline : a, m
- Pepsine : e, p
- Adrénaline : h, m.

La pepsine n'est pas un médicament.

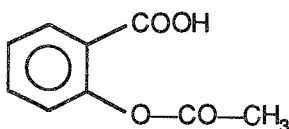
Référence : Paris, 1986

23 Un barbiturique (véronal, gardénal,...) est-ce : un détergent, un médicament, une résine, un herbicide, un cosmétique ?

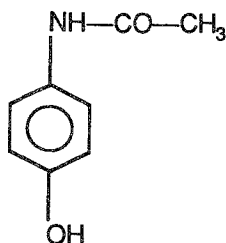
Un médicament.

Référence : Paris 1986.

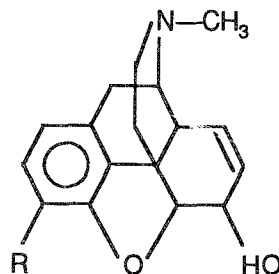
24 La Véganine est un médicament analgésique et antithermique qui contient de l'aspirine (1), du paracétamol (2) et du phosphate de codéine (3) (On pourra donner une reproduction de l'emballage). On donne les masses molaires atomiques de C (12), H (1) et O (16).



(1)



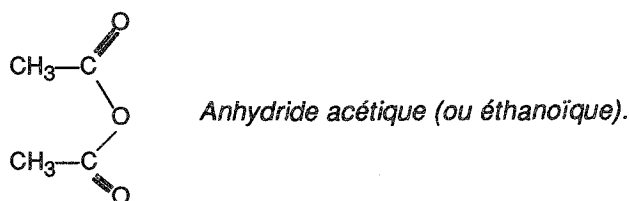
(2)



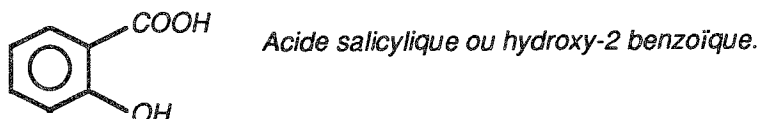
(3) R = CH₃

24.a) L'ASPIRINE

- La dernière étape de sa préparation est une estérification par un anhydride A d'un produit B : proposer une formule et un nom pour A.



Même question pour B.



Pourquoi ne prend-t-on pas l'acide correspondant à A pour faire cette estérification ?

Avec l'anhydride, la réaction est totale.

- En mélangeant A et B à l'exclusion de tout autre réactif, les produits récupérés en fin de réaction ne contiennent pas d'aspirine. On retrouve A et B. Pourquoi ? Quel réactif faut-il ajouter au point de départ pour que la réaction se produise ? En quelle quantité ?

Acide sulfurique, petite quantité (catalyseur) ou acide acétique (ou éthanoïque) comme catalyseur et solvant.

- Quelle quantité de matière (en moles), d'aspirine contient un comprimé de Véganine ? Quel est le volume v de soude à $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ nécessaire pour transformer cette aspirine en acétylsalicylate de sodium ?
- Supposons que vous ayez préparé de l'aspirine, vous l'avez séchée à l'étuve ; indiquez un moyen rapide de vérifier sa pureté ?

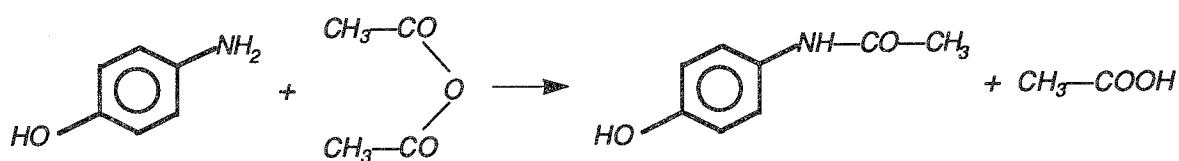
Température de fusion

Vous en prélevez 380 mg pour les mettre en solution et faire un dosage. En utilisant une solution de soude à $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, vous atteignez l'équivalence avec 25 cm^3 de solution basique. Expliquez ce résultat en le comparant à ce que vous pouviez attendre.

24.b) LE PARACÉTAMOL

On le prépare par action de la parahydroxyaniline sur l'anhydride éthanoïque en excès.

- Ecrire l'équation de réaction



- Quelle masse peut-on obtenir au maximum si l'on part de 2,18 g d'amine ?

$$M(\text{amine}) = 109 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{paracétamol}) = 151 \text{ g mol}^{-1}$$

$$2,18 \text{ g d'amine} = 0,02 \text{ mol}$$

$$3,02 \text{ g de paracétamol.}$$

24.c) LA CODÉINE

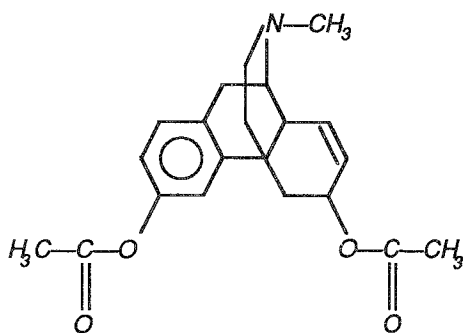
C'est un alcaloïde

- Indiquer trois fonctions chimiques présentes dans cette molécule.

Alcool, amine, éther

- Que signifie l'expression "codéine-base" ?

La fonction amine cyclique est basique.



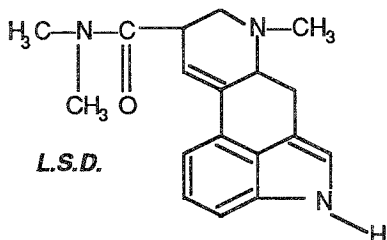
— La codéine diffère peu

- de la morphine où R est un groupement OH
- ou de l'héroïne qu'on prépare par action de l'anhydride éthanoïque sur la morphine.

Quelle est la formule de l'héroïne sachant que deux moles d'anhydride sont nécessaires pour transformer une mole de morphine en héroïne ?

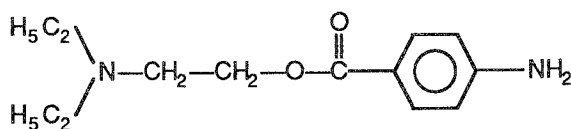
Référence : Poitiers, 1986.

25 Quelles fonctions chimiques reconnaissez-vous dans le LSD et la novocaïne ?



L.S.D.

amide, amine (2)
(pyrrole, énamine)



Novocaïne

amine (2), ester

Référence : Reims, 1986.

26 Décrire rapidement les propriétés des solutions tampon. On désire préparer une solution tampon de pH égal à 3,75. Pour cela on dispose de solutions aqueuses de même concentration molaire :

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| A acide chlorhydrique | B ammoniacale |
| C acide méthanoïque | D hydroxyde de sodium |
- et des données suivantes :
- | | |
|------------------------|------|
| pKa (acide éthanoïque) | 3,75 |
| pKa (ammonium) | 9,2 |

Quelles solutions prendre pour préparer la solution souhaitée ?

C (acide méthanoïque) : 2 v
D (soude) : 1 v

Référence : Aix-Marseille, 1987.

27 Dans quel produits courants peut-on rencontrer :

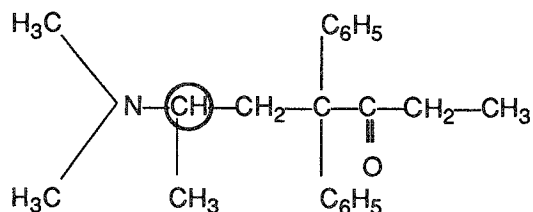
- | | |
|---------------------------|--------------|
| l'hypochlorite de sodium | eau de javel |
| le peroxyde d'hydrogène | eau oxygénée |
| l'acide acétylsalicylique | aspirine |
| le méthane ? | gaz naturel. |

Référence : Rennes, 1987.

28 Lorsqu'on place en milieu aqueux un comprimé d'aspirine effervescente, il se dégage immédiatement des bulles de dioxyde de carbone. Pourquoi l'effervescence se poursuit-elle après dissolution complète du comprimé ? Proposer une explication sachant que les comprimés contiennent de l'acide tartrique $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$.

Le comprimé contient de l'hydrogénocarbonate de sodium, en milieu acide il se forme du dioxyde de carbone : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

29 La méthadone est un analgésique de formule :



— Entourer l'atome de carbone asymétrique de cette formule.

— Quelle(s) fonction(s) reconnaît-on : aldéhyde ? alcool ? cétone ? ester ? amine ?

Cétone (et amine).

Référence : Clermont-Ferrand, 1988.

30 Les mélanges suivants sont-ils des solutions tampon :

— Solution obtenue à l'équivalence du dosage de l'acide éthanóïque par une solution d'hydroxyde de sodium ?

Non.

— Mélange équimolaire de chlorure d'ammonium et d'ammoniac ?

Oui, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{pH} = \text{pKa}$.

— Mélange équimolaire de monohydrogénophosphate de sodium et de dihydrogénophosphate de sodium ?

$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, oui, $\text{pH} = \text{pKa}$.

— Solution de monohydrogénophosphate de sodium ?

Non, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pK_1) et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (pK_2), $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$.

— Solution obtenue à la demi-équivalence d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium ?

Non.

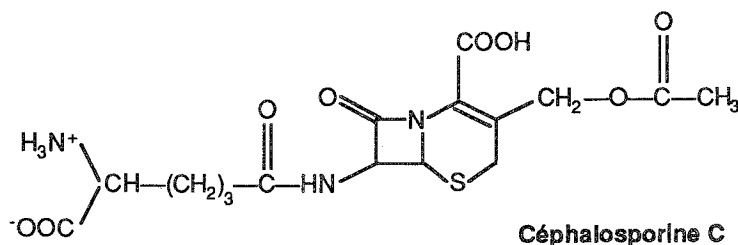
Référence : Créteil, 1988.

31 Un antibiotique, la céphalosporine, ressemble chimiquement à la pénicilline. Quelle(s) fonction(s) reconnaît-on : acide, amine, amide, cétone, alcool, ester, éther, nitrile ?

Ammonium : $-\text{NH}_3^+$

Amide : $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ (2)

Acide carboxylique, carboxylate, ester, thioéther.



Référence : Rouen, 1988.

32 Où peut-on trouver un tensio-actif, est-ce dans : un médicament régulant la tension artérielle ? un explosif ? un détergent ? un colorant ? (ibid).

Un détergent.

CHAPITRE VII

THEME PORTANT SUR LA CHIMIE D'INTERET BIOLOGIQUE

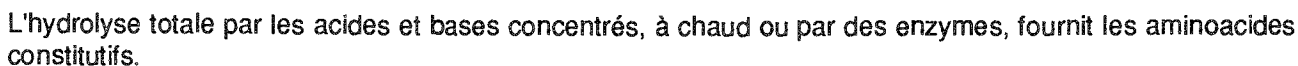
On trouvera ici :

- Des protéines et une vitamine
- Le dosage de la vitamine C

PREMIERE PARTIE

I – INTERET

Les protéines sont des copolymères de condensation constituées d'alpha-amino-acides. Deux acides consécutifs sont associés par la fonction acide carboxylique de l'un et de la fonction amine de l'autre. La fonction amide résultante est appelée liaison peptidique. Les protéines de masse molaire inférieure à 10 000 sont appelées polypeptides.



Les aminoacides sont les motifs élémentaires, une vingtaine sont couramment rencontrés dans les protéines.

Composés macromoléculaires, composés polyfonctionnels, dosage acido-basique, réaction des amines et des chlorures d'acyle, "modèle" chimique de catalyse enzymatique.

On peut accompagner les manipulations de documents sur la cosmétologie (peau, cheveux), les industries agro-alimentaires, présenter les "grosses" molécules biologiques,...

Ce produit naturel se trouve dans l'urine des herbivores, un homme adulte en excrète environ 0,7 g par jour.

2 GLYCINE

- 107

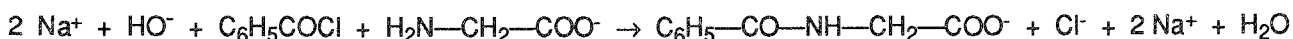
- 3 ACIDE BENZOÏQUE
 - Point de fusion 122,4°C
 - Soluble dans CCl₄
 - Très peu soluble dans l'eau.
- 4 TÉTRACHLOROMÉTHANE
 - Solvant apolaire.
- 5 ACIDE HIPPIURIQUE
 - Solide cristallin
 - Point de fusion : 190°-193°C
 - Solubilité dans l'eau, environ 4 g l⁻¹
 - Insoluble dans CCl₄
 - Masse molaire 179 g.mol⁻¹.

2.2 Quelques références

- Olympiades 1985 : académie de Paris.
- Olympiades 1986 : académie de Versailles.

2.3. Principe

On peut le préparer à partir de la glycine (ou glycocole), par réaction avec le chlorure de benzoyle en milieu alcalin.



2.4. Mode opératoire

- 1 Dissoudre 2,5 g de glycine dans 25 cm³ de soude à 10 % dans une fiole de 50 cm³.
- 2 Ajouter en deux fois 5,4 g (4,5 cm³) de chlorure de benzoyle. Après chaque addition boucher la fiole et agiter vigoureusement jusqu'à disparition du chlorure de benzoyle.
- 3 Transférer la solution dans un bécher de 100 cm³, rincer avec un peu d'eau (ajouter au contenu du bécher).
- 4 Mettre un peu de glace et neutraliser par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH 3 à 5 en vérifiant au papier indicateur de pH. L'acide hippurique précipite.
- 5 Essorer le solide sur un entonnoir de porcelaine (Büchner) muni d'un papier filtre, ou sur un entonnoir à verre fritté. Laver avec un peu d'eau, laisser sécher.
- 6 Mettre le produit obtenu dans une fiole de 100 cm³, en suspension dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone ; chauffer et agiter quelques minutes pour éliminer la petite quantité d'acide benzoïque qui a pu se former.
- 7 Après refroidissement essorer à nouveau et laver avec 2 ou 3 cm³ de tétrachlorure de carbone.
- 8 Recristalliser l'acide hippurique dans l'eau et peser après séchage.
- 9 On trouve 4,5 g.
- 10 Prendre le point de fusion sur banc Köfler.

2.5. Questions

- 1 Ecrire l'équation de réaction.
Voir plus haut.
- 2 Quels sont le type de cette réaction, et le nom de la fonction créée ?
Synthèse peptidique ; amide.
- 3 Quel avantage y a-t-il à utiliser le chlorure de benzoyle plutôt que l'acide benzoïque ?
Le chlorure est plus réactif.
- 4 Comment peut-on préparer le chlorure de benzoyle à partir de l'acide benzoïque ?
On traite l'acide par SOCl₂.

- 5 On ajoute de la soude en début d'opération. Quelle est la quantité relative, et quel en est le rôle ?
 2,5 g de soude, soit 0,0625 mole pour 2,5 g de glycine, soit 0,033 mole, donc deux fois plus de soude que de glycine. La soude fait passer la glycine de l'état $^+NH_3-CH_2-COO^-$ à $NH_2-CH_2-COO^-$ (fonction amine libre) et neutralise l'acide chlorhydrique formé.
- 6 A quoi sert la glace (4) ? Quelle réaction réalise-t-on ?
 L'addition d'acide chlorhydrique concentré est exothermique :
 $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COO^- + H_3O^+ \rightarrow C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH + H_2O$.
- 7 Donner la formule du tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane).
 CCl_4 .
- 8 Quelle est l'origine de l'acide benzoïque qui doit être éliminé en fin de réaction ?
 Hydrolyse du chlorure de benzoyle, en léger excès (0,038 mole).
- 10 Calculer le rendement en acide hippurique.
 On trouve 0,025 mole ; 76 %.
- 11 Le chlorure de benzoyle est irritant pour la peau, les yeux, les voies respiratoires, proposer une explication.
 Réaction avec l'eau avec production d'acide chlorhydrique.

III — MANIPULATION - DOSAGE DE LA GLYCINE

3.1. Quelques références :

— Olympiades 1985 : académie de Paris.

Consulter aussi :

— J.H. Weil, *Biochimie générale*, Masson, 1975.

— P. Louisot, *Biochimie*, Simep, 1980.

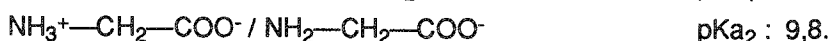
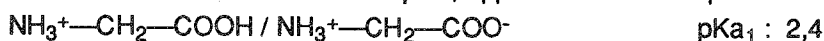
— J. Fournier, J.P. Taglioni, *A propos de la méthode de Sørensen*, L'Actualité Chimique, 1983, p. 31.

3.2. Principe :

La glycine, comme tous les aminoacides, existe sous forme d'ion dipolaire (zwitterion ou amphion) :

Cette structure ionique explique qu'elle ait un point de fusion élevé (232°C).

On reconnaît deux fonctions acido-basiques, appartenant aux couples suivants :



Supposons que l'on veuille doser le zwitterion en milieu aqueux en effectuant un titrage par la soude. La valeur élevée de pK_{a2} montre qu'il n'est pas possible de repérer le point d'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré, il se situe en effet en dehors de la zone de virage de la phénolphthaléine. (Le calcul donne $pH = 11,2$ pour une solution à $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ de glycine titrée par une solution de soude de même concentration). Pour tourner la difficulté on utilise la méthode de Sørensen. Nous pouvons admettre qu'il s'établit l'équilibre suivant :



C'est l'ion H_3O^+ qui est dosé par la soude.

3.3. Mode opératoire :

1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE MÉTHANAL

50 cm³ d'une solution aqueuse commerciale de formol (30 à 40 % de méthanal) sont additionnés d'une solution de soude à $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ jusqu'au virage (bleu) de la thymolphthaléine.

2 DOSAGE

25 cm³ de la solution de glycine à doser, mesurés avec une pipette jaugée, sont introduits dans une fiole de 250 cm³. On ajoute environ 10 cm³ de la solution précédente de méthanal.

On titre par une solution de soude à $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ jusqu'au virage (bleu) de la thymolphthaléine.

On répètera le dosage deux ou trois fois et on prendra pour le calcul la moyenne des deux résultats de lecture.

3.4. Résultat :

Calculer la concentration en glycine de la solution à doser en mol l⁻¹ et en g l⁻¹.

3.5. Questions

- 1 Dans un aminoacide, quelle est la fonction prioritaire ?

Acide carboxylique.

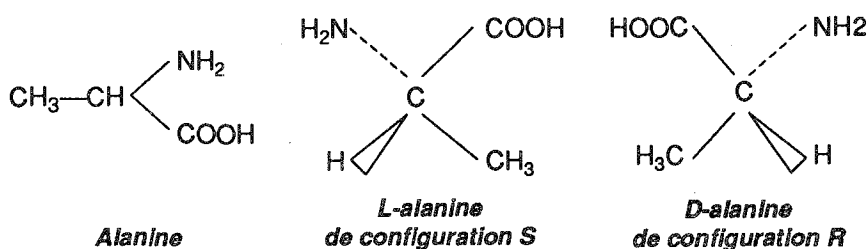
- 2 Pourquoi la soude concentrée brûle-t-elle la peau ?

La soude "caustique" saponifie les lipides cuticulaires.

- 3 Qu'est-ce qu'un anticorps ?

Ce sont des protéines (glycoprotéines) produites par un organisme vivant, en réponse à l'introduction d'une protéine étrangère (antigène). L'anticorps se combine à l'antigène et favorise son élimination.

- 4 Construire les modèles moléculaires des deux alanines énantiomères (acides amino-2 propanoïque).



IV — PRÉPARATION DE LA BENZOÏNE A PARTIR DU BENZALDÉHYDE EN PRÉSENCE DE VITAMINE B1

4.1. Données

1 BENZALDÉHYDE

- Masse molaire : 106,13 g mol⁻¹
- Point d'ébullition : 178°C
- Densité : 1,546
- Liquide insoluble dans l'eau
- S'oxyde en acide benzoïque à l'air (bien refermer le flacon).

2 BENZOÏNE

- Masse molaire : 212 g mol⁻¹
- Point de fusion : 137°C
- Solide insoluble dans l'eau.

3 DICHLORURE DE THIAMINE

- Poudre blanche
- Masse molaire 337,28 g mol⁻¹
- Soluble dans l'eau
- Décomposée en milieu alcalin.

4.2. Quelques références

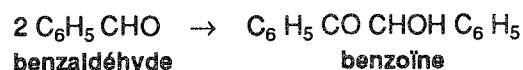
— Olympiades 1986 : concours national.

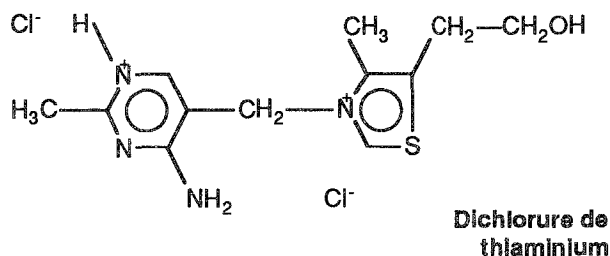
Consulter aussi :

- M. Blanchard-Desce et al. *Chimie organique expérimentale*, Hermann, 1987, p. 262 (catalyse par CN⁻).
- R.Q. Brewster et al. *Unitized Experiments in Organic Chemistry*, 3^e édit., D. Van Nostrand Company (New-York, Cincinnati, Toronto, Londres, Melbourne), 1970, p. 195 (catalyse par CN⁻).

4.3. Principe

On prépare la benzoïne en milieu basique et en présence de "thiamine dichlorure" (chlorhydrate de thiamine) ou





dichlorure de thiaminium. La thiamine est la vitamine B1. Thiamine est le nom approuvé par l'AFNOR et l'ISO (International Standardization Organisation).

La préparation de benzoïne est classiquement catalysée par l'ion CN^- ; la méthode proposée ici ne fait pas manipuler d'ion cyanure, et ne présente donc pas de danger.

La présence d'acide benzoïque nuit à la formation de benzoïne (prendre une solution fraîche et bien refermer le flacon).

4.4. Matériel et produits

- Ballon bicol ou tricol équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre
- Agitateur magnétique
- Éprouvette (10 cm³)
- Propipette
- Bain-marie 55°C
- Blanc de Köfler
- Éthanol à 95°
- Benzaldéhyde (0,20 mole)
- Petit erlenmeyer
- Pipette graduée (20 cm³)
- Bain glace-eau
- Büchner
- Thiamine dichlorure (3,37 g)
- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (2 mol.l⁻¹)

4.5. Mode opératoire

On place 3,37 g de dichlorure de thiaminium préalablement pulvérisé et environ 10 cm³ d'eau dans un ballon bicol ou tricol équipé d'un réfrigérant. On ajoute 30 cm³ d'éthanol à 95° et on refroidit en agitant magnétiquement dans un bain de glace et d'eau. L'une des ouvertures du ballon est équipée d'un thermomètre. On refroidit en même temps environ 10 cm³ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 2 mol.l⁻¹ dans un petit erlenmeyer, puis on ajoute la solution de soude froide au dichlorure de thiaminium froid, en veillant à maintenir la température en dessous de 5°C par le choix d'une bonne vitesse d'addition.

On ajoute le volume correspondant à 0,20 mole de benzaldéhyde exempt d'acide benzoïque toujours en agitant, et on maintient à 55°C (au bain-marie) la température du mélange réactionnel pendant 45 min. On laisse revenir à température ambiante et on favorise la cristallisation de la benzoïne en refroidissant au bain de glace. Si la benzoïne se sépare sous forme d'une couche huileuse, il faut réchauffer le mélange jusqu'à ce qu'il soit de nouveau homogène, puis le laisser refroidir plus lentement.

On sépare les cristaux de benzoïne sur un filtre büchner, on lave avec 50 cm³ d'eau glacée, puis avec 30 cm³ d'un mélange glacé d'éthanol et d'eau (5 volumes d'alcool pour 1 volume d'eau). Onessore soigneusement les cristaux ; on recueille les cristaux dans un cristalliseur ou un bécher. On prélève un peu de produit, et on peut prendre son point de fusion.

4.6. Questions

- 1 Quel est nom courant de l'hydroxyde de sodium ?

Soude

- 2 Quel est le rôle du dichlorure de thiaminium ?

Chez les êtres vivants, les vitamines sont des précurseurs des coenzymes, et l'homme qui ne peut les synthétiser, doit les trouver dans son alimentation. Qu'est-ce qu'une enzyme ?

Un catalyseur biochimique.

- 3 Quelle est la formule semi-développée plane de l'acide benzoïque, d'où peut-il venir, et pourquoi est-il recommandé de bien refermer le flacon de benzaldéhyde ?

Oxydation du benzaldéhyde par l'oxygène de l'air.

- 4 Quelle est la composition de l'alcool à 95° ?

95 % en volume d'alcool.

- 5 Quelles fonctions chimiques reconnaît-on dans la formule de la benzoïne ?

Cétone, alcool (secondaire).

- 6 N'y a-t-il qu'une molécule répondant à cette formule ?

Le carbone alcoolique est asymétrique. Deux énantiomères.

- 7 Quel volume de benzaldéhyde prélever pour obtenir 0,20 mole (au besoin, consulter l'étiquette de l'emballage commercial) ?

13,7 cm³.

- 8 Avec quel instrument faire ce prélèvement ?

Pipette graduée et propipette.

- 9 Calculer le nombre de moles de dichlorure de thiaminium utilisées.

10⁻² mole.

- 10 Comparer les quantités d'hydroxyde de sodium et dichlorure de thiaminium utilisées ?

On utilise 2.10⁻² mole de soude, soit deux fois plus.
En solution aqueuse, on admet qu'il se forme :

- 11 Le dichlorure de thiaminium est la forme acide du "chlorure de thiamine", et la thiamine est un autre nom de la vitamine B1. La thiamine intervient dans le métabolisme des glucides. Connaissez-vous le nom d'une autre vitamine ? Et pouvez-vous citer un aliment riche en vitamine B1 ?

Cobalamine B12, acide ascorbique ou vitamine C ; levure, lentilles, pain...

- 12 De quelle mesure auriez-vous besoin pour calculer le rendement de la réaction ?

La masse de benzoïne formée m.

- 13 Comment détermineriez-vous ce rendement ?

$$R : r \% = \frac{m \times 100}{212 \times 0,1}$$

- 14 Pourquoi faut-il laver les cristaux à l'eau glacée ?

Pour en dissoudre le moins possible.

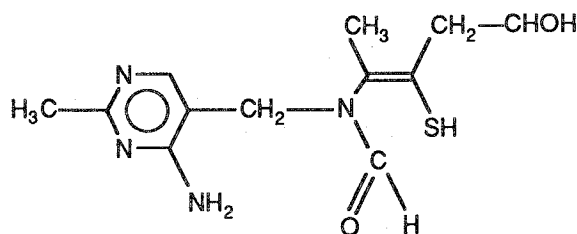
- 15 Comment peut-on s'assurer que la benzoïne obtenue est pure ?

Le point de fusion reste inchangé après recristallisation.

- 16 Indiquer une méthode pour séparer l'acide benzoïque du benzaldéhyde ?

Distillation.

- 17 Faire un schéma du montage relatif à la préparation.



V — QUESTIONS D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE

- 1 Pour quelle découverte K. Ziegler et G. Natta se sont-ils vu attribuer le prix Nobel en 1963 ?

- mise au point de la synthèse de la vitamine B1 ?
- mise au point de nouveaux catalyseurs de polymérisation ?
- mise au point d'une synthèse automatisée de polypeptides ? (concours national 1985)
- synthèse de la vitamine B12 ?

Mise au point de nouveaux catalyseurs de polymérisation.

Référence : Crétell, 1985.

- 2 Le sérum physiologique est-il

- une solution de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ?
- une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) ?
- une solution aqueuse de chlorure de calcium (CaCl₂) ?

Une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl).

Référence : concours national, 1985.

- 3 Pasteur est-il un chimiste du 18^e siècle ? 19^e ? 20^e ? (ibid).

19^e.

- 4 Divers isotopes radioactifs sont utilisés en médecine. Citez-en trois. (ibid)

$^{131}_{53}\text{I}$; ^3_1H ; $^{32}_{15}\text{P}$; $^{35}_{16}\text{S}$ molécules marquées ;

$^{131}_{53}\text{I}$; $^{99}_{43}\text{Tc}$ scintigraphie ;

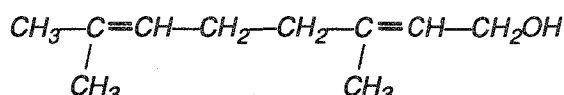
$^{60}_{27}\text{Co}$ radiothérapie.

- 5 Que signifient les sigles : INRA ? CNRS ? (ibid)

INRA : Institut National de la Recherche agronomique.

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique.

- 6 L'un des produits responsable de l'odeur des géraniums est le diméthyl-3,7 octadiène-2,6 ol-1 (encore appelé géraniol). Tracer sa formule semi-développée plane.



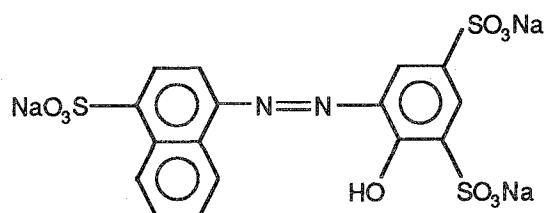
Référence : Amiens, 1985.

- 7 On mesure le pH d'une solution aqueuse d'acide pyruvique ; on trouve 1,4 ; quelle est la concentration en ions OH^- ? (ibid)

$2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}$.

- 8 L'amarante a pour formule :
Est-ce un détergent, un antibiotique, un colorant, un explosif ? (ibid)

Colorant.



- 9 L'acide lactique contenu dans le lait possède des stéréoisomères, donnez une explication au vu de sa formule semi-développée : $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$. (ibid).

Le carbone 2 est asymétrique.

- 10 Parmi les noms suivants : Chevreul, Liebig, Buitoni, Danone, Knorr, Gibbs, Pampers, trois sont des noms de chimistes, lesquels ? (ibid)

Liebig, Chevreul, Gibbs.

- 11 Quelles sont les sources de matières premières de l'industrie chimique organique ? (ibid)

Pétrole, charbon, êtres vivants.

- 12 Trois des composés suivants ont été impliqués dans des accidents industriels ces dernières années : argon, dioxine, diazote, méthane, dioxyde de carbone, isocyanate de méthyle, dioxygène. Lesquels ?

Dioxine, méthane, isocyanate de méthyle.

Référence : Caen, 1985.

- 13 Quand on lave à l'eau du robinet un chou rouge, l'eau de lavage se colore en bleu ; le chou rouge coupé, placé dans un saladier, colore en rouge violacé la vinaigrette ; l'eau de vaisselle additionnée d'un produit de lavage se teinte en vert quand on nettoie des assiettes ayant contenu du chou rouge. Quelle pourrait être l'utilisation en chimie de l'extrait de jus de chou rouge ? (ibid).

Indicateur coloré acido-basique.

- 14 L'acide malique se trouve dans le jus de pomme. Son nom en nomenclature internationale est acide hydroxy-2 butanoïque. Donnez sa formule semi-développée ; entourez les atomes d'hydrogène mobiles.



- 15 L'acide citrique est un triacide de constantes d'acidobasicité :

$$\text{Ka}_1 = 10^{-3} \quad \text{Ka}_2 = 2 \cdot 10^{-5} \quad \text{Ka}_3 = 2 \cdot 10^{-6}.$$

Peut-on doser séparément les 3 acidités au cours d'un dosage pH-métrique ? Justifiez. (ibid).

Il faut au moins 2,7 unités de différence entre les pKa , mais il existe des solutions (calcul, ou spectrophotométrie).

- 16 La vitesse d'élimination de l'alcool dans le sang est à peu près constante dans le temps. Pour un homme de 75 kg, elle est de l'ordre de 0,08 g d'alcool par litre de sang et par heure. Un automobiliste de 75 kg a subi un contrôle d'alcoolémie par alcotest à 1,5 h du matin à Ahun. On l'a conduit à l'hôpital de Guéret. Un dosage précis, réalisé à 4 h 10 du matin a donné 0,68 g/l. Est-il en infraction ? Justifier. (ibid).

Le dosage permet d'avancer que le taux était 0,88 g/l à 1,5 h du matin.

- 17 Quel est le nom commun de l'acide du vinaigre ? Donnez un autre nom.

Acide acétique ou éthanoïque.

Référence : Nantes, 1985.

- 18 Dans la viande et le poisson, les tissus musculaires sont le siège de processus de dégradation des protéines donnant naissance à diverses amines d'odeurs désagréables. Ces réactions mettent en jeu des enzymes protéolytiques. Sur quel facteur de réaction cherche-t-on à agir en conservant ces aliments au réfrigérateur ?

Température : la vitesse de réaction croît (généralement) avec la température.

Référence : Nice-Toulon, 1985.

- 19 Certaines graisses animales sont transformées en corps gras à usage alimentaire par hydrogénation catalytique. Quel catalyseur peut-on utiliser ? (ibid).

Ni.

- 20 L'hémoglobine sanguine contient-elle : l'élément fer ? cuivre ? zinc ? magnésium ?

Fe.

Référence : Paris, 1985.

- 21 Lors de la fermentation alcoolique de jus sucrés, on observe la formation d'un gaz. Lequel ? CH_4 ? H_2 ? CO_2 ? $\text{CH}_2=\text{CH}_2$? (ibid).

CO_2 .

- 22 Parmi les composés suivants, lequel est un antibiotique : acide ascorbique ? teinture d'iode ? pénicilline ? mercurochrome ? (ibid).

Pénicilline.

- 23 La plupart des dentifrices contiennent une substance destinée à éviter les caries dentaires. Est-ce le benzoate de sodium ? le phosphate de calcium ? le carbonate de calcium ? le fluorure de sodium ? (ibid).

Na F.

- 24 La concentration des ions H_3O^+ dans le sang est $3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$, le pH du sang est il 3,98 ? 8 ? 7,4 ?

7,4.

Référence : Reims, 1985.

- 25 Sous quelle forme prédominante trouve-t-on la glycine dans une solution d'acide fort : $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$? $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$? $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$? $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$? (ibid).

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$.

- 26 Le rôle d'une permanente en coiffure est de casser certaines liaisons entre des chaînes polypeptidiques d'une macromolécule appelée kératine. S'agit-il de liaisons C—C ? O—O ? S—S ? N—N ? (ibid).

S—S.

- 27 L'acide pyruvique $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$ a une grande importance biologique. Quelles fonctions chimiques reconnaît-on ? Quel est son nom systématique ? (ibid).

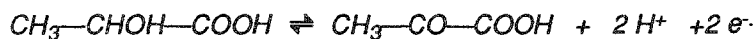
Cétone, acide carboxylique ; acide oxo-2 propanoïque.

- 28 Quelle est la forme prédominante d'un acide aminé au pH physiologique ?

Cela dépend de l'acide considéré.

Référence : Toulouse, 1985.

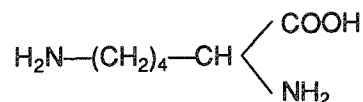
- 29 L'acide lactique est oxydé en acide pyruvique $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$. Ecrire l'équation de réaction.



Référence : Aix-Marseille, 1986.

- 30 La lysine est un acide aminé basique de formule :
Y-a-t-il des stéréoisomères, lesquels, pourquoi ?

Oui, C_2 est asymétrique.



Référence : Amiens, 1986.

- 31 Quelle est la fonction des enzymes ? (ibid).

Catalyseurs.

- 32 Indiquer parmi les composés suivants celui qui n'est pas un acide aminé : acide glutamique, glycine, tyrosine, aniline.

Aniline.

- 33 Certaines rues de Toulon portent le nom d'un chimiste. Soulignez ces noms dans la liste suivante : Beker, Berthelot, Chaptal, Marie Curie, Jacquard, Lang, Lavoisier, Nobel, Pasteur, Regimbaud, E. Rostand, Sabatier, Saint-Claire-Deville, Turenne, Vauquelin, Volta

Référence : Nice-Toulon, 1986.

- 34 Quel est le nom utilisé pour désigner les catalyseurs biochimiques ? (ibid).

Enzyme.

- 36 La vitamine B12 contient un élément métallique. Est-ce le chrome ? le manganèse ? le cobalt ? le zinc ? ou le fer ?

Co.

Référence : Paris, 1986.

- 36 La chlorophylle contient aussi un élément métallique, est-ce le fer ? le magnésium ? le cuivre ? ou le vanadium ? (ibid).

Mg.

- 37 La chromatographie est très utilisée par les biochimistes, est-ce :

- a) pour séparer les constituants d'un mélange ?
b) pour identifier les fonctions chimiques d'une molécule ?

Pour séparer les constituants d'un mélange.

Citer quelques types de chromatographies.

Papier, couche mince (CCM), phase gazeuse (CPV ou CPG), phase liquide haute performance (HPLC).

Référence : Reims, 1986.

- 38 Une solution aqueuse d'acide lactique $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ n'évolue pas. Au contraire, une solution de l'acide $\text{CH}_2\text{OH—(CH}_2\text{)}_3\text{—COOH}$ évolue lentement. Donner le nom systématique de l'acide lactique.

Acide hydroxy-2 propanoïque.

Quel produit se forme à partir du second acide ?

Lactone (ester cyclique).

Comment pourrait-on le mettre en évidence ?

Spectroscopie IR.

Proposer une explication à cette différence de comportement.

Cyclisation plus aisée, cycle moins tendu.

Référence : Rouen 1986.

- 39 Associer un nom et un sujet :

- | | | | |
|------------|------------|-----------------|--------------------|
| a) Wöhler | d) Fleming | 1) dynamite | 4) four électrique |
| b) Nobel | e) Liebig | 2) pénicilline | 5) urée |
| c) Pasteur | f) Hérault | 3) fermentation | 6) titane |

a5, b1, c3, d2, f4, e6 (le titane a été préparé pour la première fois par Berzélius).

Référence : Toulouse, 1986.

40 L'amylase est une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de glucides. Vrai ou faux ? (ibid).

Vrai.

41 Une réaction enzymatique in vivo libère $5 \cdot 10^{-2}$ mole d'ions H_3O^+ par dm^3 . Si la réaction s'effectuait dans l'eau pure, le pH serait...?

1,3.

Le pH du plasma (7,5) doit être régulé : parmi les couples suivants, lequel intervient dans cette régulation : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, $pK_1 = 2,1$? $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $pK_2 = 7,2$? HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} , $pK_3 = 13$.

$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $pK_2 = 7,2$.

Quel est le rapport des concentrations des espèces acide et basique de ce couple au pH du plasma ? (ibid).

$[acide]/[base] \approx 0,5$.

42 Le pH du sang humain est voisin de 7,4, l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est H_2CO_3/HCO_3^- de $pK_a = 6,4$. Calculer le rapport H_2CO_3/HCO_3^- .

1/10.

Quelle quantité (en moles) d'acide chlorhydrique faut-il ajouter à un litre d'une solution d'hydrogénocarbonate $0,1 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ pour obtenir une solution de pH 7,4 ? (ibid).

0,01 mole.

43 Dans la conservation des œufs, il faut que le blanc ne soit pas très fluide et pour cela que son pH reste voisin de 7,6. Expliquer pourquoi le fait d'obturer les pores de la coquille le plus vite possible après la ponte permet d'atteindre cet objectif ?

On interdit les échanges gazeux ($CO_2 \rightarrow$ acidification).

Référence : Paris, 1987.

44 Parmi les noms suivants, un seul n'est pas celui d'un chimiste, lequel : Lavoisier ? Pasteur ? Berthelot ? Langevin ? Marie Curie ? Grignard ? Chaptal ? (ibid).

Langevin.

45 L'acide benzoïque est utilisé comme conservateur dans les aliments ; quel est le pH d'une solution obtenue en mélangeant 20 cm^3 de benzoate de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ et 10 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ sachant que le pK_a du couple acide benzoïque/benzoate est 4,7 à 25° C ? (ibid).

4,7.

46 L'alcool-déshydrogénase est une enzyme qui participe à la transformation d'un alcool primaire en aldéhyde en présence de nicotinamide-adénine-dinucléotide (NAD^+). Quel est le rôle de l'enzyme ? Et celui du NAD^+ ? (ibid).

Catalyseur ; oxydant.

47 Dans les brasseries, au cours de la cuisson du moût, la bière peut se troubler à cause de la floculation des protéines, surtout si l'on est parti d'une eau riche en carbonates. Pour avoir une bière blonde, il faut obtenir un moût acide : justifier l'emploi de bactéries lactiques (ibid).

Les bactéries transforment l'acide pyruvique en acide lactique qui, à son tour, transforme le carbonate en hydrogénocarbonate.

48 Lors de la fermentation alcoolique, quel est le gaz qui se dégage : méthane, dihydrogène, éthane, éthylène, dioxyde de carbone ? (ibid).

CO_2

49 Donner le nom actuel et la formule des composés chimiques dont les dénominations anciennes ou courantes sont les suivantes :

Esprit de bois : *Méthanol CH_3OH*

Esprit de sel : *Acide chlorhydrique HCl (solution)*

Salpêtre : Nitrate de potassium KNO_3
 Vitriol : Acide sulfurique H_2SO_4 .

Référence : Pau, 1987.

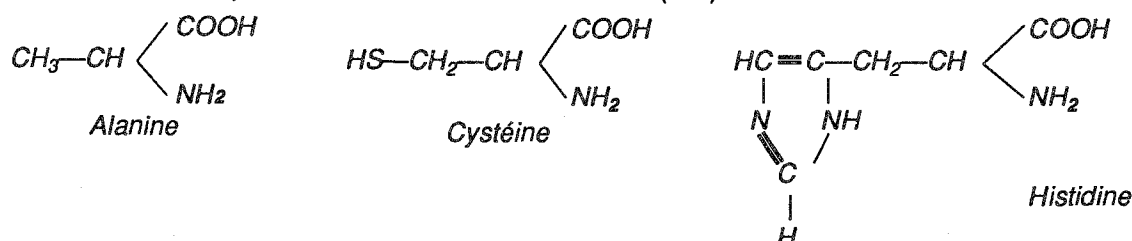
50 Les protéines et les peptides sont des polymères naturels, les unités sont des ... ?

Acides α -aminés.

Le nombre de ces unités naturelles est environ ... ?

20 (dans les protéines, mais 150 dans les cellules).

Donnez trois exemples de ces unités avec leurs noms. (ibid).



51 Les propositions suivantes vous paraissent-elles vraisemblables :

- La bière contient des protéines en quantité non négligeable ? Oui.
- Le glycérol peut être obtenu à partir des corps gras ? Oui.
- Le glycérol peut être obtenu à partir du propène ? Oui.

Référence : Strasbourg, 1987.

52 Donner la formule développée

- de l'acide lactique : $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$
- du glucose : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$
- de l'acide amino-2 propanoïque : $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ (alanine)
- du glycérol : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Référence : Toulon, 1987.

53 Quel est le nom systématique de l'acide lactique ?

Acide hydroxy - 2 propanoïque.

Quelle est la particularité de l'atome de carbone 2 ?

Asymétrique.

Le pKa de l'acide lactique est 3,86. On dispose de 3 solutions décimolaires :

A : lactate de sodium, B : acide lactique, C : acide chlorhydrique.

Cochez les cases du tableau suivant :

solutions \ pH	1	2,58	3,86	8,43
A				X
B		2,43		
C	X			
11A + 11B			X	
11A + 11C		X		
11A + 0,51C			X	

Référence : Toulouse, 1987.

54 Calculer la masse de lactate de sodium nécessaire pour préparer 100 cm^3 de solution de pH 8,05 (ibid).
 (Masse molaire atomique du sodium = 23 g mol^{-1} — pKa 3,8 — Masse molaire moléculaire de l'acide lactique = 90 g mol^{-1}).

223,5 mg.

55 Le glucose de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ est un sucre réducteur. Pourquoi ?

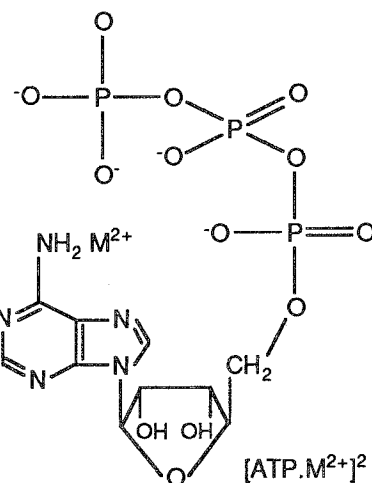
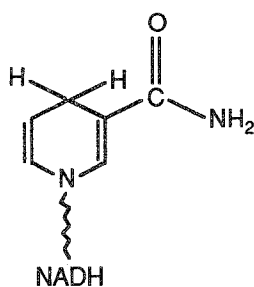
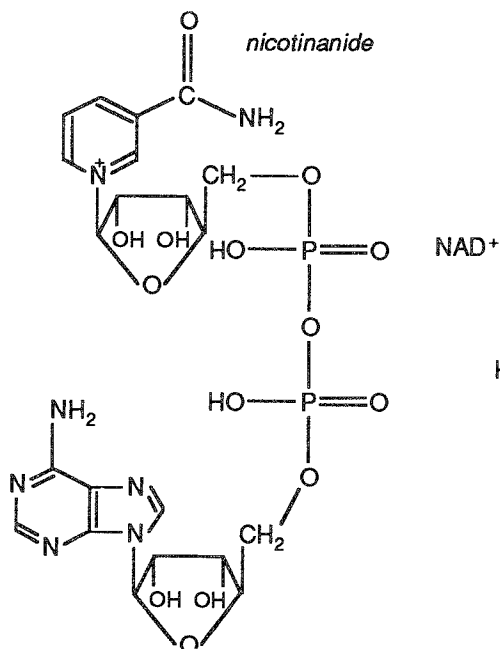
Fonction aldéhyde.

On peut doser ce sucre par la liqueur de Fehling dont la couleur bleue est due aux cations Cu^{2+} complexés. En présence d'ions OH^- , ces ions sont réduits en un précipité rouge brique de Cu_2O . La demi-équation rédox est (ibid). : $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

56 Dans les réactions biochimiques, quelles fonctions ont les composés suivants :

— NADH^+ (nicotinamide adénine dinucléotide) ?

Oxydant.



— ATP (adénosine triphosphate)

Transfert de groupements phosphate, pyrophosphate ou adénosyle.

Référence : Dijon 1988.

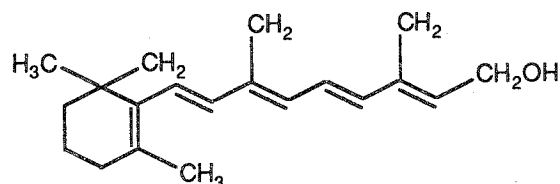
57 La vitamine A est représentée par la formule :

Elle peut additionner du dihydrogène : combien de moles de H_2 par mole de vitamine A ?

$n = 5$.

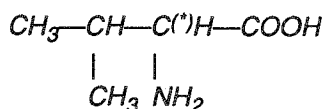
Elle présente n fois le motif de l'isoprène : combien vaut n ?

$n = 4$.



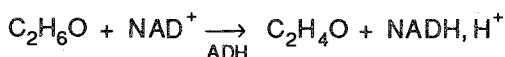
Référence : Orléans-Tours 1988.

58 Les protéines sont des macromolécules résultant de l'association par liaison peptidique d'un grand nombre d'acides aminés. La valine est l'acide amino-2 méthyl-3 butanoïque. Ecrire sa formule. Indiquer l'atome de carbone asymétrique (*).



Référence : Paris 1988.

59 La détermination de l'alcoolémie par l'alcootest n'était pas assez précise. En cas de litige, il faut procéder à une analyse quantitative plus sûre. Une méthode très spécifique utilise une réaction enzymatique par l'alcool-déshydrogénase (ADH) :



De quelle nature est cette réaction : acido-basique ou rédox ?

Rédox.

Quel rôle joue l'ADH ?

Catalyseur.

Quel rôle joue le NAD^+ ?

Oxydant.

DEUXIEME PARTIE

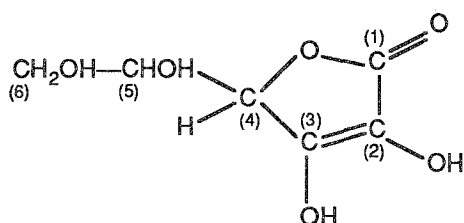
I — PROPRIÉTÉS D'UN MÉDICAMENT, LE VITASCORBOL 500 (PROTOCOLE)

I.1. Quelques références

Olympiades Aix-Marseille et Rouen, 1988.

I.2. Utilisation :

Niveau : Première S ou Terminale. Il s'agit d'un protocole opératoire qui peut être facilement transformé en travaux pratiques.



I.3. Présentation

Le Vitascorbol 500 est un médicament vendu sous forme de comprimé, contenant de l'acide ascorbique ou vitamine C, de formule développée :

L'étude expérimentale, dont la description suit, a pour but d'utiliser les propriétés redox et acido-basique de l'acide ascorbique pour doser les comprimés de Vitascorbol.

I.4. Etude des propriétés acido-basiques

L'acide ascorbique peut être considéré comme un monoacide faible HA. Pour doser le Vitascorbol 500, on écrase un comprimé, on le place dans une fiole jaugée de 100 cm^3 et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en agitant pour assurer une bonne dissolution. Soit S_1 la solution obtenue ; sa concentration en acide ascorbique sera notée c_1 . Aux 100 cm^3 de S_1 préparée, on ajoute quelques gouttes de rouge de crésol et on verse progressivement à la burette une solution aqueuse de soude de concentration $1/3 \text{ mol.dm}^{-3}$. Tout en ajoutant la soude, on relève le pH de la solution.

La solution vire du jaune au rouge après addition d'un volume V , tel que $V = V_1 = 8,6 \text{ cm}^3$.

Du tableau de valeurs obtenues, on a extrait les données suivantes :

V(soude) (cm^3)	3	3,5	4	4,5	5	5,5
pH	3,82	3,93	4,03	4,14	4,24	4,35

I.5. Etude des propriétés oxydo-réductrices

1 Préparations préliminaires

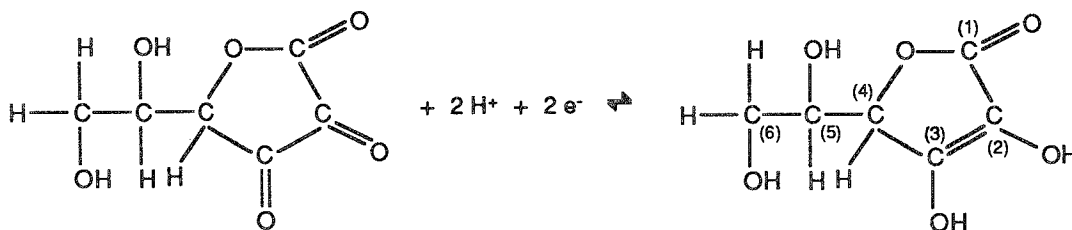
Le thiosulfate de sodium commercial est un solide blanc cristallisé dont la formule brute est $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. On prépare 100 cm^3 d'une solution aqueuse S_2 de thiosulfate de sodium de concentration $c_2 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

On prépare également 100 cm^3 d'une solution aqueuse S_3 de diiode I_2 de concentration $c_3 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

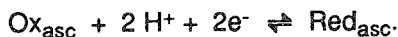
En présence de diiode, l'empois d'amidon prend une teinte bleue intense, permettant de mettre en évidence I_2 , même en très faible concentration

2 Dosage de la solution de Vitascorbol

En solution aqueuse, l'acide ascorbique est un réducteur : le couple redox correspondant est



que nous écrivons plus simplement :



On prépare une nouvelle solution d'acide ascorbique, notée S_4 , en dissolvant un comprimé de manière à obtenir 100 cm^3 de solution ; la concentration en acide ascorbique sera notée c_1 .

Dans un erlenmeyer, on place $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ de la solution S_4 , puis $V_3 = 20 \text{ cm}^3$ de la solution S_3 . On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et la solution dans l'erlenmeyer est alors bleue. On verse ensuite à la burette la solution S_2 , la disparition de la teinte bleue est obtenue pour l'addition de $V_2 = 11,6 \text{ cm}^3$ de solution de thiosulfate de sodium.

I.6. Questions

DONNÉES

- Masse molaire de l'acide ascorbique : 176 g.mol^{-1} .
- Masses atomiques molaires de quelques éléments : $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$ — $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$ — $\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$ — $\text{S} = 32 \text{ g/mol}$ — $\text{I} = 127 \text{ g/mol}$.
- $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
- Potentiels redox standard : $E^\circ [\text{I}_2 (\text{aq})/\text{I}^-] = 0,54 \text{ V}$ — $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ — $E^\circ [\text{Ox}_{\text{asc}}/\text{Red}_{\text{asc}}] = 0,13 \text{ V}$.
- Rouge de crésol : $\text{pK}_a = 8$. — Zone de virage : $7,2 \leftrightarrow 8,8$ (virage du jaune : $7,2$ au rouge : $8,8$).

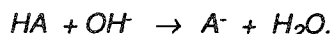
- 1 Nommer 2 fonctions chimiques présentes dans la molécule d'acide ascorbique.

Alcool ester éno lactone.

- 2 Quelle particularité présentent les atomes de carbone notés 4 et 5 sur la formule de l'acide ascorbique présentée au début ?

2 C asymétriques (C4 et C5).

- 3 L'acidité de l'acide ascorbique est due à l'atome H du groupe hydroxyle en position 3. Ecrire l'équation du premier dosage.



- 4 Calculer la quantité de matière n et la masse m d'acide ascorbique présente dans le comprimé. La valeur trouvée pour m vous surprend-elle ?

L'utilisation d'une fiole jaugée pour préparer la solution S_1 était-elle indispensable ?

$$n = c_1 V_1 = c(\text{soude}) v(\text{soude}) = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$m = 176 n = 0,505 \text{ g soit } 1 \% \text{ d'écart avec la valeur annoncée. C'est l'ordre de grandeur de l'incertitude.}$$

L'utilisation d'une fiole jaugée n'est pas indispensable.

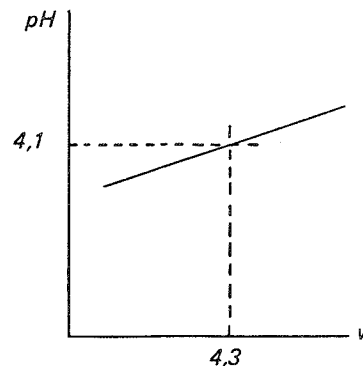
- 5 Tracer le graphe partiel $\text{pH} = f(v)$, à l'aide de l'ensemble des données (fournies dans le § 1) ; en déduire le pK_a de l'acide ascorbique.

A la demi-équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,1$.

- 6 Le rouge de crésol pourrait-il être utilisé comme indicateur de fin de réaction pour le dosage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique ?

Non : zone de virage trop proche du pK_a du couple ion ammonium/ammoniac.

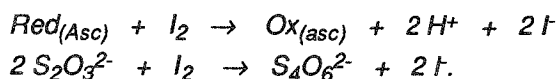
- 7 Quelle masse de thiosulfate de sodium a-t-il fallu dissoudre pour préparer la solution S_2 ?



$$n = 0,1 \times 0,1 \quad \text{---} \quad m = nM = 2,48 \text{ g.}$$

8 Ecrire et équilibrer les équations des réactions qui peuvent se produire entre :

- le diiode et l'acide ascorbique d'une part,
- le diiode et l'ion thiosulfate d'autre part.



9 Donner le principe du dosage utilisé dans le § 2.

Le diiode en excès, non réduit par Red_(Asc), est titré par le thiosulfate.

10 Ecrire la relation existant entre les quantités de diiode, d'acide ascorbique et d'ion thiosulfate. En déduire une relation entre v'_1 , c'_1 , v_3 , c_3 , v_2 , c_2 .

$$n(\text{I}_2) = n'(\text{Red}_{(\text{Asc})}) + 0,5 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$c_3 V_3 = c'_1 V'_1 + 0,5 c_2 V_2.$$

11 Déterminer numériquement c'_1 . En déduire la masse m d'acide ascorbique présente dans le comprimé. Que concluez-vous ?

$$n' = c'_1 V'_1 = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$c'_1 = 1,42/50 = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$m = n'M = 0,250 \text{ g pour } 1/2 \text{ comprimé, soit } 500 \text{ mg/comprimé.}$$

12 Citez des sources naturelles d'acide ascorbique.

Fruits, légumes.

13 L'acide ascorbique (ou l'ascorbate de sodium) est un additif repéré par le code E300 présent dans de nombreuses conserves, quel est son rôle ?

Antioxygène.

14 Le vitascorbol généralement commercialisé est en réalité un mélange d'acide ascorbique et de son sel de sodium en quantités sensiblement équimoléculaires (Vitascorbol 500 tamponné) : que pensez-vous des deux dosages réalisés sur ce produit ?

Le dosage redox donnera la somme des quantités d'acide ascorbique et de son sel de sodium, alors que le dosage acido-basique donnera la quantité d'acide ascorbique.

1.7. Remarque relative à la transformation de ce protocole en T.P.

Dissoudre un comprimé de "Vitascorbol 500 tamponné" dans de l'eau, ajuster à 100,0 cm³ dans une fiole jaugée.

a) A une prise d'essai de 20,0 cm³, en présence de rouge de crésol, additionner une solution de soude à 0,02 mol.l⁻¹ jusqu'à l'obtention de la teinte sensible (entre jaune et rose). Le dosage peut également être réalisé par pH-métrie.

De la valeur du volume équivalent, déduire la quantité de matière n_1 et la masse m_1 d'acide ascorbique contenue dans un comprimé.

b) A une prise d'essai de $v_1 = 20,0 \text{ cm}^3$, en présence d'empois d'amidon, ajouter une solution de diiode à 0,05 mol.l⁻¹, en dépassant nettement (de 1 ou 2 cm³) la quantité nécessaire à l'obtention d'une coloration bleue. Soit v_2 le volume total versé. Introduire alors jusqu'à décoloration une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol.l⁻¹ ($v_3 \text{ cm}^3$).

En déduire les quantités de matière n_1 de réducteur, n_2 d'ascorbate de sodium, et la masse m_2 d'ascorbate de sodium, contenues dans un comprimé.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

$$n_1 = 1,39 \cdot 10^{-3}, \quad n_2 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$m_1 = 176 \times 1,39 \cdot 10^{-3} \quad m_2 = 244,6 \text{ mg}$$

$$m_2 = 198 \times 1,36 \cdot 10^{-3} = 269 \text{ mg.}$$

Comparer ces valeurs aux quantités théoriques, annoncées par le fabricant :

m'_1 (acide ascorbique) : 247,2 mg

m'_2 (ascorbate de sodium) : 284,4 mg

m'_3 (acide ascorbique total) : 500 mg.

On expliquera la signification de cette dernière quantité.

$(n_1 + n_2) \times 176 \approx 0,500$ mais $(m'_1 + m'_2) \neq 0,500$ g.

II — PROTOCOLE OPÉRATOIRE : DOSAGE DE LA VITAMINE C

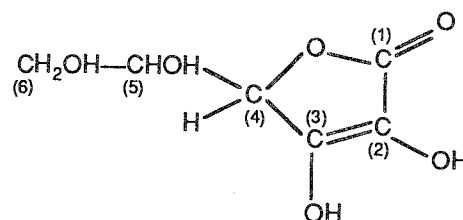
II.2. Référence

Olympiades Lyon 1987.

II.2. Présentation

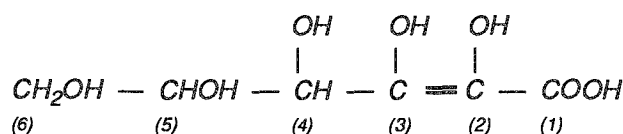
La vitamine C est un acide organique, l'acide L-ascorbique, de formule :

C'est une lactone (composé résultant d'une estérification intramoléculaire).



II.3. Structure

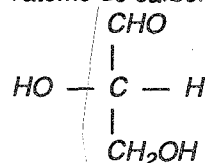
De quel composé provient, au moins théoriquement, par estérification, la lactone ?



Citer les groupements fonctionnels présents dans cette molécule. Que signifie la lettre L ?

Ester, alcool, éno!, énediol.

Les atomes C en position 4 et 5 sont asymétriques. L'atome C5 de l'acide L a la même configuration que l'atome de carbone asymétrique de l'aldéhyde glycérique de la série L (à gauche en projection de Fischer) :



II.4. Propriétés acides

La vitamine C se comporte dans l'eau comme un monoacide faible de $pK_a = 4,04$. L'acidité est due à l'atome H du groupe hydroxyle en position 3.

Une solution de cet acide a un $pH = 2,94$. Quelle est la concentration en ions H_3O^+ dans la solution ?

$$[H_3O^+] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

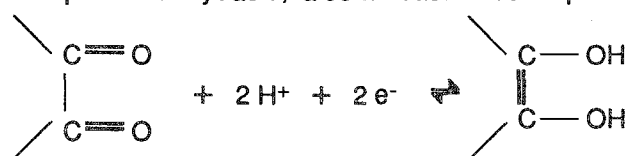
Calculer la masse d'acide L-ascorbique qu'il a fallu dissoudre pour obtenir un litre de la solution proposée.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{Avec } [HA] = c - [A^-] \text{ et } [H_3O^+] = [A^-] = 10^{-2,94}, \text{ on tire } c = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

d'où $m = 176 \cdot c = 2,75$ g.

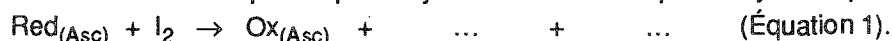
II.5. Propriétés réductrices

Ce composé est oxydable, la demi-réaction correspondante est la suivante :



qu'on écrira : $Ox_{(Asc)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Red_{(Asc)}$.

Le diiode en solution aqueuse peut oxyder l'acide ascorbique. L'oxydation peut être représentée ainsi :



II.6. Titration par une solution de diiode

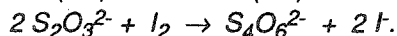
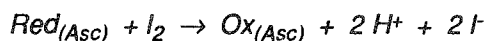
A $V_1 = 30,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide L-ascorbique à doser, on ajoute $V_2 = 30,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de diiode de concentration $c_2 = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et 1 cm^3 d'empois d'amidon. La solution devient bleue.

Il faut verser $V_3 = 8,0 \text{ cm}^3$ de solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_3 = 5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ pour faire disparaître la couleur bleue due à l'empois d'amidon.

Cette réaction fait intervenir le couple tétrathionate/thiosulfate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

On demande :

a) d'écrire les équations de réaction. On complètera notamment l'équation 1.



b) de déterminer la quantité d'acide L-ascorbique contenue dans V_1 , et d'en déduire la masse d'acide contenue dans un litre de solution.

$$n(\text{I}_2) = n(\text{Red}_{(\text{Asc})}) + 0,5 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$c_2 V_2 = c_1 V_1 + 0,5 c_3 V_3.$$

$$\text{On en déduit } n(\text{Red}_{(\text{Asc})}) = 4.10^{-5} \text{ mole}$$

$$c_1 = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad m = 0,352 \text{ g}$$

II.7. Autre méthode de dosage.

Pouvez-vous imaginer une autre méthode de dosage de la vitamine C ? Décrivez-en brièvement le principe.

Dosage acido-basique : voir T.P. "Dosage de la vitamine C dans le jus d'orange".

III — DOSAGE DE LA VITAMINE C DANS LE JUS D'ORANGE

III.3. Références

Olympiades Caen 1986.

III.2. Utilisation :

Niveau : première S ou terminale (dosage redox).

III.3 Matériel et produits :

— Matériel classique pour dosage, entonnoir avec laine de verre ou coton ;

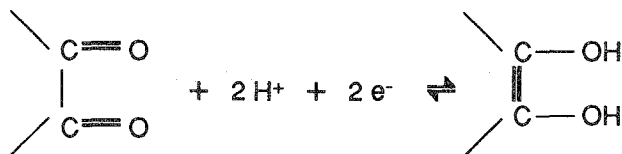
— Solution de :
• diiode (dans KI) $c_1 = 5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
• thiosulfate de sodium $c_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

III.4 Présentation :

Voir § II.2. et II.3.

III.5 Principe du dosage

Ce composé est oxydable, la demi-réaction correspondante est la suivante :



qu'on écrira : $\text{Ox}_{(\text{Asc})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_{(\text{Asc})} \quad E^\circ = 0,127 \text{ V}.$

On peut doser directement la vitamine C par le diiode en solution : cette dernière contient des ions I_3^- , forme oxydée du couple redox I_3^-/I^- , de potentiel standard $E^\circ = 0,53 \text{ V}$. On pourra admettre que l'ion I_3^- se comporte comme une molécule de diiode I_2 .

On peut également utiliser une méthode indirecte en ajoutant un excès de diiode, excès qu'on dose par une solution de thiosulfate de sodium, réducteur du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, pour lequel $E^\circ = 0,090 \text{ V}$.

Il s'agira de comparer les résultats des deux méthodes.

III.6. Mode opératoire

1 PREMIERE MANIPULATION : dosage direct.

Prélever dans un bécher $v = 10,0 \text{ cm}^3$ de jus d'orange filtré. Certains recommandent d'ajouter 20 cm^3 d'acide phosphorique à 5 %.

Verser progressivement la solution de diiode ($c_1 = 5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) introduite dans la burette.

L'empois d'amidon (quelques gouttes) sera utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Noter le volume v_1 versé à la fin de la réaction. Il est recommandé de faire deux mesures.

Nous avons trouvé pour les jus de citron : $v_1 = 5,1$, d'orange : $v_1 = 6,3$, de pamplemousse : $v_1 = 5,0 \text{ cm}^3$.

Bien entendu, ces volumes ne peuvent que fournir un ordre de grandeur, la concentration en vitamine C n'étant garantie par aucun producteur de fruits !

2 DEUXIEME MANIPULATION : dosage indirect.

Prélever dans un bécher $v = 10,0 \text{ cm}^3$ de jus d'orange filtré et 20 cm^3 d'acide phosphorique à 5 % avec de l'empois d'amidon.

Verser progressivement la solution de diiode comme précédemment, mais en dépassant de 2 à 3 cm^3 le point d'équivalence, en notant le volume total v_1 versé.

Ajouter dans la solution obtenue du thiosulfate de sodium ($c_2 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) jusqu'à décoloration permanente de la solution, on aura versé $v_2 \text{ cm}^3$ de cette solution.

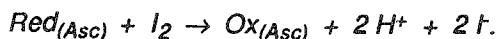
Faire deux mesures.

Remarque importante : les deux manipulations peuvent être regroupées en une seule ; il suffit, après avoir noté v_1 , d'ajouter de 2 à 3 cm^3 de solution de diiode, puis de verser la solution de thiosulfate jusqu'à décoloration permanente de la solution. On économise ainsi du temps et des produits.

III.7. Compte rendu

1 PREMIERE MANIPULATION

Écrire l'équation chimique correspondant à cette manipulation.



Calculer la quantité de matière et la masse d'acide ascorbique contenue dans la prise d'essai de $v = 10 \text{ cm}^3$ de jus d'orange, ainsi que sa concentration c .

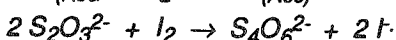
$$n(\text{I}_2) = n(\text{Red}_{\text{Asc}}) = c_1 v_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole dans les trois cas envisagés.}$$

$$m = 176 \cdot n(\text{Red}_{\text{Asc}}) \approx 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$n(\text{Red}_{\text{Asc}}) = c v \quad \text{d'où:} \quad c = \frac{n(\text{Red}_{\text{Asc}})}{v} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

2 SECONDE MANIPULATION

Écrire les équations chimiques correspondant à cette manipulation.



Calculer la quantité n_2 d'ions thiosulfate contenus dans v_2 .

$$n_2 = c_2 v_2$$

En déduire la quantité n_1 de diiode en excès, ainsi que la concentration c' de l'acide ascorbique.

$$n_1 = \frac{n_2}{2} = \frac{c_2 v_2}{2} = n(\text{Red}_{\text{Asc}}) = c' v$$

$$c_1 v_1 = \frac{c_2 v_2}{2} + c' v.$$

Comparer c et c' . Exprimer vos remarques éventuelles.

Deuxième méthode plus précise, une décoloration étant plus facile à repérer qu'une coloration.

CHAPITRE VIII

THEME PORTANT SUR LA CHIMIE D'INTÉRÊT AGRICOLE

On trouvera ici :

- Le dosage du cuivre (II) dans une eau de piscine (protocole opératoire).
- L'étude d'un engrais à base de sulfate d'ammonium (protocole et manipulation).
- Le dosage de l'élément fer dans un produit pour jardin (manipulation).
- Le dosage des ions chlorate d'un herbicide au moyen d'une solution titrée de dichromate et d'une solution d'ions Fe^{2+} .
- Un ensemble de questions relatives aux engrais, aux produits phytosanitaires et à la composition des sols.

Index thématique : Oxydo-réduction, résines échangeuses d'ions, absorptiométrie. L'absorptiométrie n'est pas au programme des classes terminales des lycées d'enseignement général.

Utilisation : Ce peut être l'occasion de donner des informations sur les engrais, pesticides, régulateurs de croissance, et sur la toxicité des métaux lourds.

PREMIERE PARTIE
DOSAGE DU CUIVRE (II) DANS UNE EAU DE PISCINE :
protocole opératoire (Toulouse 1988)

I — INTÉRÊT

Le sulfate de cuivre exerce vis-à-vis des algues une action destructrice plus ou moins sélective suivant la dose. Aussi est-il utilisé quelquefois comme algicide dans le traitement des eaux de piscine. Mais il est toxique et la dose maximale admissible pour l'homme est de 1,5 mg.l⁻¹.

Vérifions donc son taux avant de nous baigner si nous ne voulons pas dans un premier temps voir "rougir" nos cheveux.

II — DOSAGE DES IONS CUIVRE (II) PAR IODOMÉTRIE

II.1. Principe

Les ions cuivre (II) réagissent sur les ions iodure mis en excès. Il se forme un précipité d'iodure de cuivre (I) et du diiode. Le diiode libéré sera dosé au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration C_1 mol.l⁻¹.

II.2. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer à col rodé, introduire :

- Une prise d'essai $E_1 = 30,0$ cm³ de la solution S initiale,
- 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium (100 g.l⁻¹ environ),
- 50 cm³ d'eau déminéralisée,
- 20 cm³ de tétrachlorure de carbone.

Agiter vigoureusement.

Laisser reposer 5 minutes à l'obscurité.

A l'aide de la burette, verser la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 0,1017$ mol.l⁻¹ jusqu'à décoloration de la phase organique ; soit V_1 cm³.

Remarque importante : Agiter vigoureusement après chaque addition de thiosulfate. Opérer lentement au voisinage de l'équivalence.

II.3. Récupération du solvant organique

Le tétrachlorure de carbone sera récupéré en fin de dosage. Filtrer le précipité d'iodure de cuivre (I) sous vide. Séparer le tétrachlorure de carbone de la phase aqueuse par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. Mesurer son volume. Le récupérer dans le flacon prévu à cet effet.

III — DOSAGE DES IONS CUIVRE (II) PAR ABSORPTIOMÉTRIE

III.1. Principe

Les ions cuivre (II) seront dosés au moyen d'une solution d'E.D.T.A. disodique (notée H_2Y^{2-}) par absorptiométrie à la longueur d'onde de 745 nm.

L'E.D.T.A. disodique sera préalablement dosé par une solution de concentration connue de magnésium (II).

III.2. Dosage de la solution d'E.D.T.A. de concentration C_0 mol.l⁻¹

La solution d'E.D.T.A. est dosée par une solution de sulfate de magnésium en présence d'un indicateur de fin de réaction N.E.T. (noir ériochrome T) en procédant ainsi :

Prendre 10 ml de solution de sulfate de magnésium de concentration $C = 0,0488$ mol.l⁻¹, 100 ml d'eau bipermutée, 1 comprimé tampon indicateur MERCK.

Après dissolution, 1 ml de solution d'ammoniac concentré. Bien agiter jusqu'à développement de la teinte rouge. Ajouter la solution d'E.D.T.A. jusqu'au virage au vert de l'indicateur. Soit V_0 cm³ versé.

III.3. Dosage des ions Cu (II) par absorptiométrie

L'absorptiométrie est une méthode optique d'analyse. La solution de Cu (II) complexée par l'E.D.T.A. absorbe la lumière suivant le spectre d'absorption : $A = f(\lambda)$, λ représentant la longueur d'onde en nm.

La longueur d'onde de λ_m correspondant au maximum d'absorption sera choisie pour effectuer les mesures.

La grandeur mesurée est l'absorbance A appelée aussi densité optique. Elle est proportionnelle à la concentration C de la solution suivant la relation :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\epsilon : \text{constante} \quad l : \text{épaisseur de la cuve})$$

Une série de solutions de concentration connue a été préparée selon le schéma ci-contre. L'absorbance de ces solutions a été également mesurée à la longueur d'onde de 745 nm.

La solution étalon a une concentration de 1 g d'élément cuivre par litre

	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Solution étalon de Cu (II)	0	8 ml	16 ml	24 ml	32 ml	40 ml
Tampon pH = 2,2	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml
E.D.T.A. disodique	40 ml	40 ml	40 ml	40 ml	40 ml	40 ml
eau bipermutée	compléter à 100 ml					
absorbance ou A _i	0	9,1	18,1	27	34	40
Ci .10 ⁴	0	12,59	25,18	37,77	50,36	62,95

Par comparaison, vous allez déterminer la concentration de la solution de cuivre (II) en procédant ainsi :

- 5 ml de solution de cuivre (II)
- 20 ml de solution tampon pH = 2,2
- 40 ml de solution d'E.D.T.A.

Complétez à 100 ml avec de l'eau bipermutée. Mesurez son absorbance à la même longueur d'onde. Soit A_x.

III.4. Données

Masses molaires atomiques : C : 12 g. mol⁻¹ — O : 16 g.mol⁻¹ — S : 32,07 g. mol⁻¹ — Cu : 63,54 g. mol⁻¹.

Masse molaire moléculaire : Cu SO₄. 5 H₂O = 249,68 g.mol⁻¹.

Potentiels normaux d'oxydo-réduction : E°I₂/I⁻ = 0,54 volt — E°Cu²⁺/CuI = 0,86 volt — E°S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻ = 0,08 volt.

Concentrations des solutions :

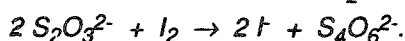
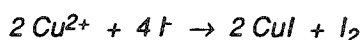
- Thiosulfate de sodium : C₁ = 0,1017 mol.l⁻¹
- Sulfate de magnésium : C = 0,0488 mol.l⁻¹
- Solution étalon de sulfate de cuivre : 1 g d'élément Cu par litre.

E.D.T.A. disodique H₂Y²⁻ 2 Na⁺. (écriture simplifiée E.D.T.A.), à 0,05 mol.l⁻¹.

III.5. Questions

1 DOSAGE DES IONS Cu (II) PAR IODOMÉTRIE.

Equation(s) de réaction et justification(s) ?



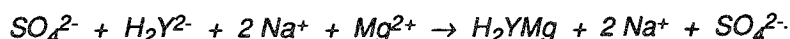
Concentration de la solution de Cu (II) et justification(s) ?

volume de thiosulfate versé	concentration molaire	concentration massique en CuSO ₄ .5 H ₂ O	concentration massique en Cu
V ₁	$\frac{V_1 \times C_1}{20} = C_M$	249,68 C _M	63,54 C _M

2 DOSAGE DES IONS Cu(II) PAR ABSORPTIOMÉTRIE

2.a) Dosage de la solution d'E.D.T.A..

Equation de réaction ?



Concentration molaire de la solution d'E.D.T.A.

$$C_0 = 0,0488 \times \frac{10}{V_0}$$

Précaution(s) ?

Toxicité de l'EDTA.

2b) Dosage de la solution de Cu (II)

Equation(s) de réaction ?



	F1	F2	F3	F4	F5
Ai	9,1	18,1	27,4	40	
Ci g.l ⁻¹ Cu	12,59.10 ⁻⁴	25,18.10 ⁻⁴	37,77.10 ⁻⁴	50,36.10 ⁻⁴	62,95.10 ⁻⁴

Détermination de la concentration de la solution du Cu (II) ?

Comment déterminez-vous ces concentrations Ci en g d'élément Cu(II) par litre ?

On trace la courbe $A_i = f(C_i)$ à partir des résultats obtenus pour les solutions étalon ; c'est une droite lorsque les concentrations sont inférieures à $50.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

C_i = volume en cm³ de solution étalon / (masse molaire du cuivre x 100).

Tracé de la courbe $A_i = f(C_i)$ sur papier millimétré.

La solution inconnue a une absorbance $A_x = 20$. D'après le graphe, déterminez :

$$C_x = 14,5.10^{-4} \text{ g Cu.l}^{-1}.$$

En déduire :

$$C_x = 0,23.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ de } CuSO_4, 5 H_2O.$$

$$C_x = 5,678 \text{ g.l}^{-1} \text{ de } CuSO_4, 5 H_2O.$$

DEUXIEME PARTIE

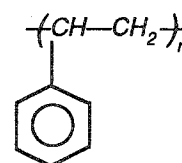
ÉTUDE D'UN ENGRAIS À BASE DE SULFATE D'AMMONIUM (LYON 1988)

I — PROTOCOLE OPÉRATOIRE

I.1. Constitution des résines échangeuses d'ions

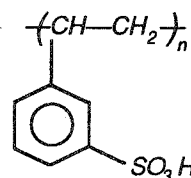
Les plus courantes sont des résines de polymérisation.

1 Le styrène ou phényl éthylène peut se polymériser. Représenter le motif de la résine du polymère.

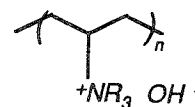


2 OBTENTION DE RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

Le polystyrène est traité par de l'acide chlorosulfonique HSO_3Cl ou avec de l'acide sulfurique concentré. Sachant que le produit obtenu est le même dans les deux cas, représenter un motif de la résine polymérique R_1 obtenue (échangeuse de cations).



Les résines anioniques peuvent échanger des anions. Comment peut-on représenter le motif d'une telle résine ? Soit R_2 cette résine.



I.2. Ions en solution aqueuse et résines échangeuses d'ions

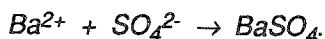
1 ANALYSE QUALITATIVE DES IONS

Une solution S contient des ions chlorure, sulfate et fer (III).

— Ions chlorure : citer un test caractéristique des ions chlorure.

Avec Ag^+NO_3^- , précipité de chlorure d'argent.

— ions sulfate : quelle est la réaction conduisant à un précipité qui est habituellement utilisé pour mettre en évidence les ions sulfate ?



— ions fer (III) : l'action d'une solution de soude sur les ions fer (III) donne un précipité coloré. Préciser la teinte et le nom de ce précipité.

Précipité rouille d'hydroxyde de fer (III).

2 UTILISATION D'UNE RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS

On fait passer la solution S successivement sur les résines R_1 et R_2 . Quel est le phénomène mis en jeu ?

Échange d'ions.

Qu'obtient-on théoriquement après passage successif sur les deux résines ?

Les ions Fe^{3+} sont fixés par R_1 qui libère des ions H_3O^+ . Les ions Cl^- et SO_4^{2-} sont fixés par R_2 qui libère des ions OH^- . On obtient de l'eau déminéralisée.

II — MANIPULATION

II.1. Passage de l'engrais sur la résine échangeuse de cations R_1

— Noter le pH de la solution d'engrais initiale S_1 .

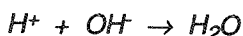
— Recueillir 50 ml de la solution S_1 ayant traversé lentement la résine R_1 .

1 Noter le pH de cette dernière solution et interpréter la différence constatée.

2 Prélever 20 ml de la solution S_1 et les mettre dans un bécher. Dans la burette, mettre la soude 0,05 mol l^{-1} .

Noter le pH de la solution en fonction du volume de soude versée (0,5 ml de soude à la fois). Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$.

Écrire l'équation de dosage. Donner les coordonnées du point équivalent. En déduire la concentration de la solution S_1 d'engrais en NH_4^+ .



$$[\text{NH}_4^+]_{S_1} = \frac{(V_{\text{NaOH}})_{\text{equiv.}}}{20} \times 0,05 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$$

II.2. Passage de l'engrais sur la résine échangeuse d'anions R_2

On fait passer la solution de sulfate d'ammonium sur la résine R_2 . On recueille 50 ml de la solution S_2 ayant traversé la résine R_2 .

1 Expliquer le phénomène.

Les ions SO_4^{2-} s'échangent avec des ions OH^- .

2 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu dans le bécher où on recueille la solution ayant traversé la résine R_2 . Comment caractériser le gaz obtenu ?



Baguette de verre imprégnée d'acide chlorhydrique ou réactif de Nessler.

3 Prélever 20 ml de solution S_2 et les mettre dans un bécher. Dans la burette, mettre HCl 0,05 mol l^{-1} . Noter le pH de la solution en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé (0,5 ml de HCl à la fois). Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$, écrire l'équation de dosage. Donner les coordonnées du point équivalent.

4 Vérifier la concentration de la solution d'engrais en NH_4^+ .

TROISIEME PARTIE
DOSAGE DE L'ÉLÉMENT FER DANS UN PRODUIT POUR JARDIN
manipulation (Aix-Marseille 1988)

I — PRÉSENTATION

La chlorose qui se traduit par un jaunissement prématuré des feuilles des arbres -principalement les arbres fruitiers, les rhododendrons, les rosiers et les hortensias- est le résultat d'une alimentation insuffisante en élément fer et éventuellement en élément molybdène.

Nous nous proposons de déterminer par manganimétrie la quantité de fer (II) présent dans un produit KB commercial utilisé pour le traitement et la prévention de la chlorose.

II — MANIPULATION

II.1. Préparation de la solution d'étude

Vous disposez d'une fiole jaugée contenant environ 10 g de produit (pesé précisément avant l'introduction et noté sur chaque fiole) ; avec de l'eau distillée, dissoudre le produit en agitant, puis ajuster le niveau au trait de jauge. Faire constater l'ajustement au professeur. Bien homogénéiser la solution et laisser reposer. Un léger dépôt solide blanc peut subsister, il est sans conséquence pour la suite.

II.2. Tests préliminaires

Le produit utilisé contient entre autres des ions fer (II) et des ions sulfate. Vous disposez des réactifs suivants : nitrate d'argent, eau de chaux, phénolphthaléine, soude, ammoniac, chlorure de baryum, acide nitrique dilué. A l'aide d'un réactif, approprié pour chacun des ions, tester en tube à essais et en utilisant un peu de la solution préparée ci-dessus la présence des ions fer (II) et sulfate. Choisir vos deux réactifs, faire vos deux tests et appeler le professeur.

II.3. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium

Vous disposez d'une solution étalon d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,025 mol/l.

A l'aide de cette solution, déterminer la concentration de la solution de permanganate proposée. On prendra 20 ml d'acide oxalique qu'on acidifiera par environ 3 ml d'acide sulfurique concentré (prudence !) versés directement avec le flacon proposé. L'oxydation de l'acide oxalique en dioxyde de carbone par l'ion permanganate est lente mais s'accélère en présence d'ion Mn^{2+} : aussi ajouter à la pipette environ 1,5 ml de sulfate de manganèse.

Pour plus de précision, on fera deux dosages : on fera constater les volumes obtenus à l'équivalence par le professeur.

II.4. Dosage de la solution commerciale

Dans le produit étudié, l'ion fer (II) n'est pas la seule espèce oxydable mais son oxydation est la seule qui est rapide : nous admettons que l'équivalence du dosage des ions fer (II) est atteinte lorsque la couleur violette persiste plus de 5 secondes en agitant.

Vous doserez 10 ml de solution préparée au paragraphe II.1 acidifiée par 3 ml d'acide sulfurique concentré. Au début, la décoloration est très rapide puis elle ralentit. Comme au paragraphe II.3, vous ferez deux dosages et ferez constater les volumes obtenus.

Rincer et ranger le matériel avant de passer à la rédaction de votre compte rendu.

III — COMPTE RENDU

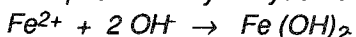
La rédaction porte sur les points II.2, II.3 et II.4 de la manipulation.

III.1. Tests préliminaires

- 1 RÉACTIF CHOISI POUR TESTER LA PRÉSENCE D'ION FER (II) : Son nom ? Sa formule ? La réaction observée ? L'équation de la réaction correspondante ?

Soude : Na^+OH^- .

Précipité vert d'hydroxyde de fer (II).



- 2 RÉACTIF CHOISI POUR TESTER LA PRÉSENCE D'ION SULFATE : Son nom ? Sa formule ? La réaction observée ? L'équation de la réaction correspondante ?

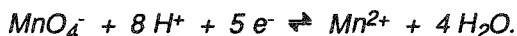
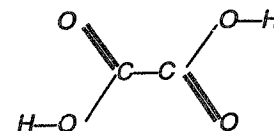
Chlorure de baryum : BaCl_2
 Précipité blanc de sulfate de baryum.
 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$.

III.2. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium

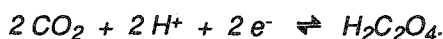
- 1 Donner la formule développée et le nom en nomenclature systématique de l'acide oxalique.

Acide éthane dioïque.

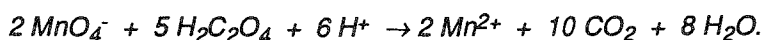
- 2 On donne $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$. Écrire la demi-équation rédox du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.



- 3 Écrire la demi-équation rédox du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



- 4 En déduire l'équation bilan de l'oxydation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par MnO_4^- .



- 5 Soient respectivement $n_e(\text{MnO}_4^-)$ et $n_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ les quantités (en moles) d'ions permanganate et d'acide oxalique ayant réagi à l'équivalence. Établir la relation liant ces deux grandeurs.

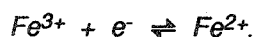
$$n_e(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} n_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

- 6 En utilisant les notations $V_e(\text{MnO}_4^-)$, $V_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $[\text{MnO}_4^-]_0$ et $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$, en déduire la concentration (en mol/l) de la solution étudiée. Faire l'application numérique.

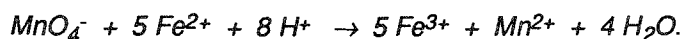
$$[\text{MnO}_4^-]_0 \times V_e(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \times V_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

III.3. Dosage de la solution commerciale

- 1 On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. Écrire la demi-équation rédox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



- 2 Écrire l'équation bilan de l'oxydation des ions fer (II) par l'ion permanganate.



- 3 Soit respectivement $n_e(\text{MnO}_4^-)$ et $n_e(\text{Fe}^{2+})$, les quantités (en moles) d'ions MnO_4^- et Fe^{2+} ayant réagi lorsque l'équivalence est atteinte. Établir la relation liant ces deux grandeurs

$$n_e(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5} n_e(\text{Fe}^{2+})$$

- 4 En utilisant les notations $V_e(\text{MnO}_4^-)$, $V_e(\text{Fe}^{2+})$, $[\text{MnO}_4^-]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$, en déduire la concentration en ion fer (II) (en mol/l de la solution commerciale étudiée).

$$V_e(\text{MnO}_4^-) \times [\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{1}{5} V_e(\text{Fe}^{2+}) [\text{Fe}^{2+}]_0$$

- 5 Quelle est alors la quantité (en moles) d'élément fer présent dans l'échantillon que vous avez étudié ?
 6 En déduire la masse d'élément fer dans un sac de 200 g ($M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$).

QUATRIEME PARTIE
DOSAGE DES IONS CHLORATE D'UN HERBICIDE
AU MOYEN D'UNE SOLUTION TITRÉE DE DICHROMATE ET D'UNE SOLUTION D'IONS Fe^{2+}
manipulation (Lille 1988)

I — ETABLISSEMENT D'UN PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Cette première partie d'une durée maximum de 3/4 h a pour but de vous faire élaborer un projet de protocole expérimental. A l'issue de cette période vous remettrez votre projet à l'examineur qui, en échange, vous fournira le mode opératoire que vous devrez suivre pour la manipulation proprement dite.

Le but de la manipulation est de déterminer la teneur en chlorate de sodium d'une poudre herbicide.

I.1. Principe du dosage

1 LES RÉACTIFS

Le dosage sera effectué sur une solution aqueuse obtenue en dissolvant 5,6 g d'une poudre herbicide pour 1 litre de solution.

Pour effectuer ce dosage, vous disposez de toute la verrerie nécessaire, et des solutions suivantes :

- Une solution d'ions Fe^{2+} dont le titre exact n'est pas connu (elle a été obtenue en dissolvant environ 100 g de sel de Mohr par litre de solution).
- Une solution titrée d'ions dichromate qui a été obtenue en dissolvant 11,77 g de dichromate de potassium dans 1 litre d'eau.
- Un indicateur de fin de réaction : le diphénylamine sulfonate de baryum qui est incolore en milieu réducteur et violacé en milieu oxydant (mais attention la coloration peut disparaître si l'excès d'oxydant est trop important).
- Deux solutions acides contenant de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, l'une est dite diluée, l'autre est dite concentrée.

Remarque : l'acide phosphorique est utilisé dans ces solutions afin de complexer les ions Fe^{3+} , ce qui présente deux avantages :

- diminuer le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
- éliminer toute gêne due à la coloration des ions Fe^{3+} , dans la mesure où le complexe est incolore.

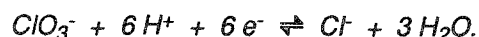
2 QUESTIONNAIRE

Répondez au questionnaire suivant que vous joindrez à votre compte rendu de manipulation.

2a) L'ion chlorate a pour formule ClO_3^- . S'agit-il d'un oxydant ? d'un réducteur ?

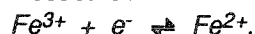
Un oxydant.

Ecrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$.

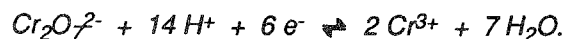


Mêmes questions pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: la solution d'ions Fe^{2+} est-elle (vis-à-vis des ions ClO_3^-) oxydante ou réductrice ? Écrire la demi-équation électronique correspondante.

Réductrice.



Mêmes questions pour le couple mettant en jeu l'ion dichromate : écrire la demi-équation électronique correspondante. La solution de dichromate est-elle (vis-à-vis des ions Fe^{2+}) oxydante ou réductrice ?



Oxydante.

N.B. : On donne les potentiels normaux des couples oxydant-réducteur : $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$: 1,47 V — $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0,77 V — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: 1,33 V.

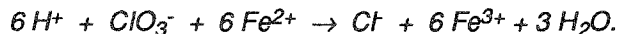
2b) Peut-on doser directement les ions ClO_3^- par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$? Pourquoi ?

Ce sont deux oxydants.

Peut-on doser ClO_3^- au moyen de la solution d'ions Fe^{2+} (théoriquement) ? Ecrire éventuellement

l'équation-bilan de la réaction. La réaction devra être réalisée en milieu neutre ? acide ? basique ?

Oui.



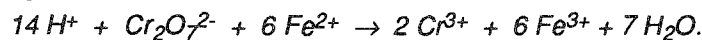
Acide.

Pratiquement, on constate que la réaction des ions ClO_3^- sur les ions Fe^{2+} n'est pas instantanée. Toutefois, si on opère en milieu assez fortement acide et si on laisse séjourner 5 min les ions ClO_3^- en présence d'un excès d'ions Fe^{2+} , la réaction devient totale. Que devient votre conclusion quant à la possibilité de doser directement les ions chlorate au moyen d'une solution titrée d'ions Fe^{2+} ?

Le dosage n'est pas possible, il faut un excès d'ions Fe^{2+} .

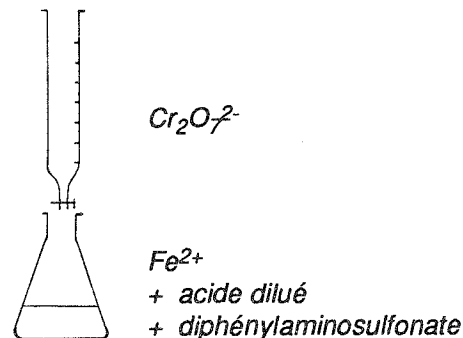
Peut-on doser la solution d'ions Fe^{2+} au moyen de la solution titrée de $K_2Cr_2O_7$, sachant que cette fois-ci, la réaction est rapide et totale ? Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante. Cette réaction sera conduite en milieu neutre ? acide ? basique ?

oui.



Acide.

Comment déterminerez-vous le point d'équivalence à l'aide de l'indicateur fourni ? Préciser sur le schéma suivant où vous placez les réactifs et l'indicateur.



I.2. Proposition d'un protocole expérimental

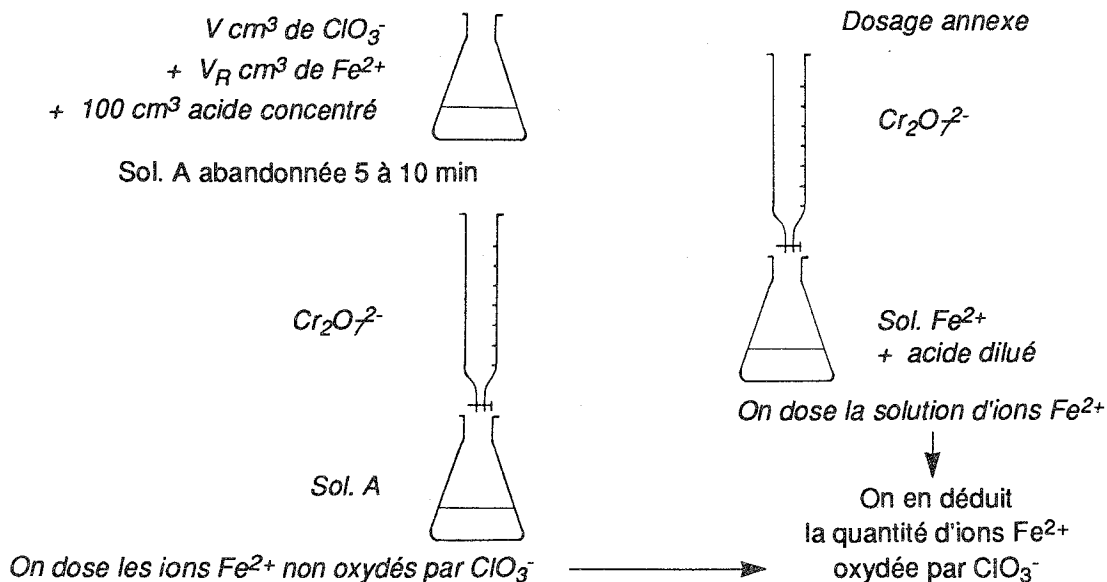
Compte tenu de ce qui précède, pouvez-vous proposer le principe d'un protocole expérimental permettant de doser la solution d'ions chlorate à l'aide des deux solutions fournies.

Indiquez votre réponse sous forme de schémas annotés sur la présente feuille, que vous remettrez ensuite à l'examineur.

II — MODE OPÉRATOIRE

II.1. Principe

On réduit un volume déterminé ($V \text{ cm}^3$) de la solution de chlorate au moyen d'un volume connu et un excès de la solution d'ion Fe^{2+} ($V_R \text{ cm}^3$). Puis on dose les ions Fe^{2+} en excès à l'aide de la solution titrée de dichromate. Connaissant le titre de la solution d'ions Fe^{2+} (que l'on détermine par un dosage annexe), on en déduit par différence la quantité d'ions Fe^{2+} qui ont été oxydés par les ions ClO_3^- mis en œuvre.



II.2. Réalisation

Attention : vous allez manipuler des solutions acides dont l'une est relativement concentrée. Munissez-vous de lunettes de protection. En cas de contact avec la peau, lavez abondamment à l'eau puis avec une solution d'hydrogène carbonate à 5 %, enfin rincez abondamment à l'eau.

Remarque générale : Vous réaliserez systématiquement en deux exemplaires les solutions destinées aux dosages :

- l'une servira à un dosage rapide
- l'autre donnera lieu à un dosage précis (virage à la goutte).

1 RÉDUCTION DES IONS ClO_3^- PAR LES IONS Fe^{2+} EN EXCES, EN MILIEU FORTEMENT ACIDE

Dans un erlenmeyer de 200 à 250 cm^3 , placer dans l'ordre :

- un volume $v_R = 20 \text{ cm}^3$ de la solution d'ions Fe^{2+}
- un volume $v = 10 \text{ cm}^3$ de la solution de chlorate à doser
- puis, avec précautions, ajouter en agitant légèrement pour homogénéiser, 100 cm^3 de la solution acide dite "concentrée".

Abandonner 5 à 10 min la fiole après l'avoir bouchée légèrement.

Préparer un second échantillon identique dans un autre erlenmeyer.

On dispose ainsi de deux échantillons de la solution A.

Précisez dans le compte rendu à l'aide de quels instruments vous avez mesuré ces différents volumes.

2 DOSAGE DE LA SOLUTION D'IONS Fe^{2+}

Pendant ce temps, procéder au dosage de la solution d'ions Fe^{2+} . Pour cela, placer dans un erlenmeyer de 200 cm^3 , 10 cm^3 de la solution d'ions Fe^{2+} à doser, puis ajouter avec précautions 50 cm^3 de la solution acide diluée.

Indiquer dans le compte rendu comment vous avez mesuré ces volumes.

Procéder au dosage à l'aide de la solution titrée de dichromate. La fin du dosage sera marquée par le virage au violet de l'indicateur. N'utiliser que 6 à 8 gouttes de la solution de l'indicateur.

Après un premier dosage rapide, effectuer un second dosage en vous efforçant d'obtenir le virage à la goutte.

Indiquer dans le compte rendu où vous placez l'indicateur et donner le résultat des deux dosages réalisés.

3 DOSAGE DES IONS Fe^{2+} EN EXCES, N'AYANT PAS ÉTÉ OXYDÉS PAR LES IONS ClO_3^- DANS LA SOLUTION A

Procéder à ce dosage à l'aide de la solution titrée de dichromate et après avoir placé l'indicateur de fin de réaction (6 à 8 gouttes) dans la solution appropriée, effectuer un premier dosage rapide puis un second dosage plus précis.

Reportez vos résultats dans le compte rendu.

III — COMPTE RENDU

III.1. Préparation des solutions à doser

Préciser à l'aide de quels instruments vous avez mesuré les volumes nécessaires :

1 pour la réduction des ions ClO_3^- par les ions Fe^{2+}

	Pipette jaugée	Burette graduée	Eprouvette
Solution acide concentrée			X
Solution d'ions Fe^{2+}	X		
Solution d'ions ClO_3^-	X		

2 pour le dosage de la solution d'ions Fe^{2+}

	Pipette jaugée	Burette graduée	Eprouvette
Solution acide concentrée			X
Solution d'ions Fe^{2+}	X		

III.2. Dosage

1 de la solution d'ions Fe^{2+}

Où avez-vous placé l'indicateur de fin de réaction ? Pourquoi ?

Dans l'erenmeyer, pour voir apparaître la coloration violette avec un excès d'oxydant.

Résultats :

	Dosage rapide	Dosage précis
Volume de la solution d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ajouté		

Quelle valeur retenir-vous ?

$v'_o =$

2 de la solution A

Où avez-vous placé l'indicateur de fin de réaction ?

Dans l'erenmeyer.

Résultats :

	Dosage rapide	Dosage précis
Volume de la solution d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ajouté		

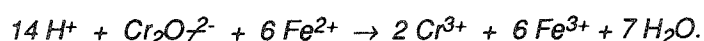
Quelle valeur retenir-vous ?

$v'_o =$

III.3 Exploitation des résultats

1 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION C_R (en mol.l^{-1}) DE LA SOLUTION D'IONS Fe^{2+}

Rappeler ici l'équation-bilan du dosage annexe (cf. page 134, troisième partie de la question 2b du paragraphe I.1).



On désignera par n_R , C_R , v_R respectivement le nombre de mole d'électrons cédés par une mole d'ions Fe^{2+} , la concentration (en mol.l^{-1}) et le volume (en cm^3) de la solution réductrice. De même n_o , C_o et v_o désigneront respectivement le nombre de moles d'électrons captés par une mole d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, la concentration et le volume de la solution oxydante.

Quelle relation existe-t-il entre ces grandeurs ?

$$n_R C_R v_R = n_o C_o v_o.$$

Calcul de C_o ; on donne les masses atomiques molaires suivantes (en g. mol^{-1}) : $M(\text{Cr}) = 52,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{K}) = 39,1$.

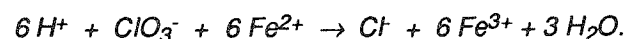
$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \text{ d'où } C_o = 4.10^{-2} \text{ mol l}^{-1}.$$

Calcul de C_R : préciser les valeurs de :

$$n_R = 1 \quad v_R = 10 \quad n_o = 6 \quad v_o = \quad \text{d'où } C_R =$$

2 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION C (en mol. l^{-1}) DES IONS ClO_3^- DE LA SOLUTION À DOSER

Rappeler ici l'équation bilan de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions ClO_3^- (cf. page 134, deuxième partie de la question 2b du paragraphe I.1).



En désignant par :

- C et v , la concentration et le volume de la solution de chlorate dosé
- C_R et v_R , la concentration et le volume de la solution d'ions Fe^{2+} utilisée.
- C_o et v_o , la concentration et le volume de la solution de dichromate utilisée

- n , n_R et n_O , le nombre de moles d'électrons cédés ou captés respectivement par une mole d'ions ClO_3^- , d'ions Fe^{2+} , ou d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

établir la relation qui lie ces différentes grandeurs.

$$n_O C_O V_O + n_C V = n_R C_R V_R$$

Indiquer les valeurs des divers paramètres connus

$$n_O = 6 \quad C_O = 4.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \quad n = 6 \quad V = 10 \text{ cm}^3 \quad n_R = 1 \quad V_R = 20 \text{ cm}^3$$

En déduire la valeur de C .

Quelle masse de chlorate de sodium pur se trouve dans 1 litre de la solution dosée On donne les masses atomiques molaires suivantes (en g. mol^{-1}) : $M(\text{Cl}) = 35,5$ — $M(\text{O}) = 16$ — $M(\text{Na}) = 23$
 $M(\text{Na}^+\text{ClO}_3^-) = 106,5$.

Quelle est la teneur massique en chlorate de sodium de l'herbicide étudié ?

$$\frac{m}{5,6} \times 100$$

CINQUIEME PARTIE

QUESTIONS RELATIVES AUX ENGRAIS, AUX PRODUITS PHYTOSANITAIRES ET À LA COMPOSITION DES SOLS

I — LES ENGRAIS

- De quel ordre de grandeur a été en 1983 la consommation française d'engrais, en millions de tonnes d'éléments fertilisants : 3 ? 15 ? 230 ? ou 450 ?

3.

Référence : Concours national, 1985.

- Les cinq grandes entreprises françaises suivantes sont les premiers producteurs français dans cinq domaines importants. Compléter le tableau (ibid) :

	CDF Chimie	Rhône-Poulenc	Atochem	EMC	SNEA
Chlore			x		
Peintures				x	
Soufre					x
Potasse	x				
Aspirine		x			

- Quel est le principal débouché des phosphates (ibid) : allumettes ? engrais ? ou métallurgie ?

Engrais.

- Citer un catalyseur industriel de la synthèse de H_2SO_4 ? (ibid).

V_2O_5 .

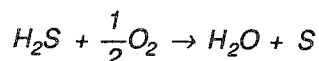
- Quel est le principal débouché de l'ammoniac ?

Engrais.

L'élément actif du catalyseur de la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène dans l'industrie est-il le fer ? le cuivre ? ou le platine ? (ibid).

Fer.

- Comment prépare-t-on le soufre à partir du sulfure d'hydrogène contenu dans le gaz naturel de Lacq (il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction qui porte le nom de Claus) ? (ibid).



- 7 Quels sont les ions contenus dans les composés suivants (ibid) :

Nitrate d'ammonium : NH_4^+ NO_3^-
 Sulfate de sodium : Na^+ SO_4^{2-}
 Chlorure de fer II ? : Fe^{2+} Cl^- .

- 8 Quels sont les trois éléments fertilisants fondamentaux à la base de la chimie des engrais ? (ibid).

N, P, K.

- 9 Dans l'équation suivante : $2 H_2SO_4 + 6 H_2S \rightarrow S_8 + 8 H_2O$, dire si

- a) le soufre est réduit, l'hydrogène oxydé
- b) le soufre est oxydé, l'hydrogène réduit
- c) le soufre est oxydé et il n'y a pas de réduction
- d) le soufre est réduit et il n'y a pas d'oxydation
- e) le soufre est à la fois réduit et oxydé.

e) le soufre est à la fois réduit et oxydé.

- 10 La masse volumique de l'acide nitrique (masse molaire 63 g mol^{-1}) concentré commercial est $1,42 \text{ g cm}^{-3}$. Sa concentration en masse est 69 %. Quelle est sa concentration en quantité de matière (mol.l^{-1}) ?

15,55.

Référence : Caen, 1985.

- 11 Le chlorate de potassium a pour formule KCl ? $KClO$? ou $KClO_3$?

$KClO_3$.

Référence : Clermont-Ferrand, 1985.

- 12 Donner la formule d'un engrais simple. Dans un engrais composé, que signifient les lettres NPK ?

KCl , NH_4NO_3 ..

Référence : Metz-Nancy, 1985.

- 13 Avec quel réactif met-on en évidence la présence, en solution aqueuse, d'ions Cl^- ? d'ions SO_4^{2-} ?

Ag^+ , solution aqueuse de nitrate d'argent.

Ba^{2+} , solution aqueuse de chlorure de baryum.

- 14 Quel est le pourcentage en masse d'azote dans le nitrate d'ammonium ? (ibid)

35 %.

- 15 Dans les conditions habituelles (25°C , 1 atm ou 1 bar), le soufre est-il : un gaz à odeur piquante ? un solide jaune ? un liquide rouge ?

Un solide jaune.

Référence : Paris, 1985.

- 16 Le réactif qui permet de mettre en évidence l'ion Cl^- en solution aqueuse est-il : l'ion Ag^+ ? l'ion NH_4^+ ? l'ion Ba^{2+} ? ou l'ion OH^- ? (ibid).

Ag^+ .

- 17 Le principal dérivé industriel du soufre est-il : le sulfure d'hydrogène ? le thiosulfate de sodium ? le sulfite de sodium ? l'acide sulfurique ? (ibid).

H_2SO_4 .

- 18 A l'équilibre sous 200 atm., le taux de conversion de la réaction de synthèse de l'ammoniac passe de 91 % à 500 K à 33 % à 800 K. Pourquoi, dans la pratique, opère-t-on à 700 K ?

C'est un compromis entre la meilleure vitesse de réaction et le meilleur taux de conversion à l'équilibre.

Référence : Aix-Marseille, 1986.

19 Citer trois grands intermédiaires de synthèse dans l'industrie des engrais ?

Ammoniac : NH_3 , acide phosphorique : H_3PO_4 , acide sulfurique : H_2SO_4 , acide nitrique : HNO_3 .
Référence : Amiens, 1986.

20 La synthèse de l'ammoniac est exothermique ; citer deux facteurs qui contribuent à augmenter le rendement de cette synthèse.

Pression, 200 bars ; température, 450°C.

Quel est le principal catalyseur utilisé : fer ? pentoxyde de divanadium ? platine ?

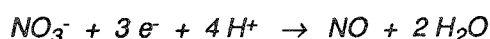
Fer.

Quel est son principal intérêt industriel : agent de synthèses organiques ? engrais ? ou poudres et explosifs ? (ibid).

Engrais.

21 Retrouver l'équation rédox pour les couples suivants :

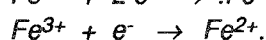
NO_3^-/NO $E^\circ = 0,96 \text{ V}$



Fe^{2+}/Fe $E^\circ = -0,44 \text{ V}$



$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$



Expliquer alors sans écrire d'équation de réaction quelle peut être l'action de l'acide nitrique ($\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{NO}_3^-$) sur le métal fer, sur les ions Fe^{2+} .

NO_3^- oxyde Fe et Fe^{2+} .

Quels sont les ions formés lors de l'attaque du fer par l'acide nitrique si l'acide est en excès ? si le fer est en excès ?

Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Référence : Besançon, 1986.

22 Quelle est la masse d'un atome de phosphore ($P = 31$) : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ g}$? $5,1 \cdot 10^{23} \text{ g}$? $5,1 \cdot 10^{-23} \text{ g}$? 31 g ? 31 mg ? ou autre ?

$5,1 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

Référence : Caen, 1986.

23 Quels sont les trois constituants principaux des engrais Ca, Fe, K, P, S, N ? (ibid).

N, P, K.

24 Au cours de la synthèse de l'acide nitrique, il se forme l'acide nitreux. Instable, il se décompose en acide nitrique et monoxyde d'azote. Equilibrer la réaction $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$. Est-ce une dismutation ? une amphotérisation ? ou une nitration ?



Référence : Nice-Toulon, 1986.

25 Une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH de 1,7. L'acide nitrique est-il fort ou faible ? On dilue 10 fois cette solution. Quel est alors le pH ? (ibid).

Acide fort ; 2,7.

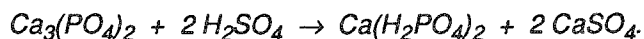
26 Le dioxyde de soufre en solution aqueuse est un diacide. Les deux couples sont $\text{SO}_{2\text{aq}}/\text{HSO}_3^-$ de $\text{pK}_{a1} = 1,8$ et $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ de $\text{pK}_{a2} = 7,2$. Écrire les équations des réactions avec l'eau de ces différentes espèces.



Quelle est l'espèce majoritaire à pH 4, 9 et 1 ? (ibid).

HSO_3^- , SO_3^{2-} et SO_2 .

- 27 Le phosphate naturel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ n'est pas assimilable par les plantes. Par action de H_2SO_4 , il est transformé en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ assimilable (il se forme en même temps CaSO_4). Écrire la réaction.



Le mélange obtenu est un engrais phosphaté dont on indique la teneur en phosphore ainsi :

$$\% \text{ de } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ d'un engrais} = \frac{\text{Masse de } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ qui apporterait la masse } m \text{ de phosphore}}{\text{Masse de l'engrais qui apporte la masse } m \text{ de phosphore}} \times 100$$

Quel est le % de P_2O_5 de cet engrais (Masses molaires en g mol^{-1} : P : 31 ; O : 16 ; Ca : 40 ; S : 32 ; H : 1).

28 %.

- 28 Une solution aqueuse de H_2SO_4 a une masse volumique de 1820 kg/m^3 et contient en masse 92 % de H_2SO_4 . Combien de cm^3 de cette solution doit-on étendre avec de l'eau pour obtenir 100 cm^3 de solution à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de H_2SO_4 ?

2,9.

10 cm^3 d'une solution aqueuse de soude à $c \text{ mol.l}^{-1}$ sont additionnés de bleu de bromothymol. Le virage de l'indicateur est obtenu avec $5,6 \text{ cm}^3$ de solution à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de H_2SO_4 . Quelle est la valeur de C ? (ibid).

0,56 mol.l⁻¹.

- 29 Pour caractériser les ions sulfate, on utilise : du nitrate d'argent ? du nitrate de baryum ? ou de l'hydrogénophosphate de sodium ? Écrire l'équation-bilan.

Nitrate de baryum.



Référence : Besançon, 1987

- 30 La fabrication d'acide sulfurique en France est-elle de l'ordre de 500 000 tonnes ? 1 million de tonnes ? ou 5 millions de tonnes ?

5 millions de tonnes.

Référence : Clermont-Ferrand, 1987

- 31 Parmi les domaines suivants de la chimie, indiquer celui qui fait partie de la parachimie : industrie des engrais ? industrie des parfums ? industrie des matières plastiques ? (ibid).

Parfums.

- 32 Dans *Les échos-l'industrie*, daté du 9.12.1987, on peut lire un article de B. Le Métayer que nous résumons ? "CDF-CHIMIE AZF fabrique des engrais... La société a pu vendre à 21 producteurs la licence d'un nouveau procédé de fabrication concernant les engrais à base de phosphates d'ammonium (engrais NP ou NPK). Un procédé très économique, garantissant plus de 99 % de rendement et peu polluant... On obtient du phosphate d'ammonium par réaction de l'ammoniac sur l'acide phosphorique... On ajoute à la mixture de l'acide sulfurique, nécessaire à la formulation et de l'eau pour fluidiser la bouillie de phosphate d'ammonium... Ce qui pollue, c'est l'ammoniac sous forme gazeuse qui se dégage au cours de la fabrication ; c'est aussi le fluor contenu dans la matière première (l'acide phosphorique) et libéré au cours de la réaction de l'acide sur l'ammoniac... Jusqu'à présent, on traitait les effluents gazeux par un procédé de lavage conventionnel qui les transformait en effluents liquides rejetés dans le milieu naturel. Ces installations sont conçues comme des équipements annexes... Dans le procédé AZF, le lavage des effluents gazeux à l'acide phosphorique et à l'acide nitrique permet de récupérer l'ammoniac... Il pousse ainsi le rendement global du procédé à 99 % au lieu de 94 %".

Donner la signification des lettres N, P, K.

N pour azote, P pour phosphore, K pour potassium.

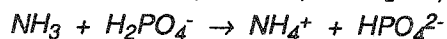
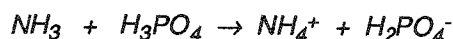
La solution d'ammoniac est-elle basique ou acide ? fort(e) ou faible ?

Base faible.

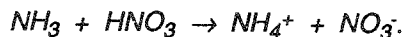
Que devient l'ammoniac au cours du lavage des gaz par l'eau (écrire l'équation de réaction) ?



Ecrire les équations-bilan des réactions acido-basiques dans lesquelles est engagé l'ammoniac,
 • au cours du lavage à l'acide phosphorique (triacide H_3PO_4)



• au cours du lavage à l'acide nitrique



Quels sont les trois avantages essentiels de ce procédé ?

Diminuer le dégagement de gaz ou d'effluents liquides polluants, augmenter le rendement, intégrer la dimension "propreté" à la fabrication.

Donner les noms et formules de deux constituants de l'engrais obtenu.

$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Dihydrogène phosphate d'ammonium et hydrogénophosphate d'ammonium.

Référence : Amiens-Creil, 1988.

33 Donner la formule et le nombre d'oxydation de l'azote des espèces minérales suivantes rencontrées dans le cycle biologique de l'azote.

	Azote atmosphérique	ammoniac	ion ammonium
	N_2	NH_3	NH_4^+
n.o.	O	- III	- III
	ion nitrate	ion nitrite	
	NO_3^-	NO_2^-	
n.o.	+ V	+ III.	

Référence : Caen, 1988.

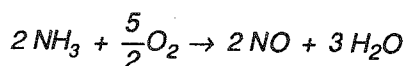
34 Les engrais utilisés en excès sont responsables de la prolifération de certaines algues dans les lacs ou cours d'eau entraînant l'appauvrissement en dioxygène et, à terme, la disparition des êtres vivants auxquels il est nécessaire. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

Eutrophisation.

Donner les noms et formules de trois corps purs utilisés comme engrais (ibid).

$\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$	NH_4NO_3	KCl
urée	nitrate d'ammonium	chlorure de potassium.

35 L'ammoniac est oxydé selon la réaction : $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Compléter l'équation.



Combien faut-il de molécules de dioxygène pour que la réaction avec 68 g d'ammoniac soit complète :
 $1,9 \cdot 10^{24}$? $3 \cdot 10^{24}$? $1,9 \cdot 10^{23}$? $9,5 \cdot 10^{22}$?

$3 \cdot 10^{24}$.

Le catalyseur utilisé est-il : le fer ? le pentaoxyde de divanadium ? ou le platine ? (ibid).

Platine.

36 La pollution des eaux par les phosphates contenus dans les lessives se traduit par une prolifération des algues dans les eaux stagnantes. Est-ce dû au fait que les phosphates sont des oxydants ? des colorants ? des engrais ? ou des bases ? (ibid).

Engrais.

37 Equilibrer la réaction de dismutation de l'acide nitreux HNO_2 en monoxyde d'azote et ion nitrate.



Référence : Clermont-Ferrand, 1988.

- 38 L'incendie d'un entrepôt d'engrais s'est traduit par l'émission de vapeurs colorées. A quel produit peut-on attribuer la couleur : SO_2 ? NO_2 ? HCl ?
 NO_2 .
- 39 Le rejet de nitrates et phosphates dans les lacs et les rivières provoque un phénomène appelé eutrophisation. Consiste-t-il :
 a) en un développement trop important de la flore, empêchant à terme toute vie aquatique ?
 b) en la mort immédiate de la végétation et des poissons ?
 c) en l'apparition d'un dépôt solide sur le fond des rivières ?
En un développement trop important de la flore, empêchant à terme toute vie aquatique.
- 40 On dissout 1,36 g de dihydrogénophosphate de potassium ($M = 136 \text{ g.mol}^{-1}$) dans une fiole jaugée de 100 cm^3 . Quelle est la concentration molaire en mol.l^{-1} de la solution obtenue : 0,1 ? 0,001 ? ou 1 ?
0,1.
 On dilue la solution en prélevant 1 cm^3 que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 cm^3 ; on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. A-t-on dilué 50, 100 ou 10 fois ? (ibid).
50 fois.
- 41 La fabrication industrielle de l'ammoniac se fait à partir : de l'acide nitrique ? ou d'air et d'hydrogène ?
Air et hydrogène.
Référence : Dijon, 1988.
- 42 Quand on dose les nitrates dans un échantillon de terre, de quel ion s'agit-il : SO_4^{2-} ? NO_2^- ? CO_3^{2-} ? NH_4^+ ? NO_3^- ?
 NO_3^- .
- 43 L'acide phosphorique H_3PO_4 peut être considéré comme un diacide de pK_a 2,1 et 7,2. Ecrire les équations des réactions qui se produisent dans l'eau.

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+.$$

Référence : Grenoble, 1988.
- 44 L'acide phosphorique est un acide de pK_a 2,2. L'hydrogénophosphate est un acide de pK_a 12,2. Le dihydrogénophosphate est un acide de pK_a 7,2. A l'aide de solution(s) choisie(s) de ces espèces, de concentration $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, comment peut-on préparer une solution tampon de pH 7,2 ?
Dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate en volumes égaux.
Référence : Limoges, 1988.
- 45 Quelle est la teneur exprimée en pourcentage en masse d'azote et de pentoxyde de diphosphore des engrais suivants (en g mol^{-1} : N = 14, H = 1, S = 32, O = 16, P = 31) :

Sulfate d'ammonium	12 %
Nitrate d'ammonium	35 %
Hydrogénophosphate d'ammonium	21 %.

Référence : Lyon, 1988.
- 46 Le catalyseur utilisé dans la synthèse des oxydes d'azote est-il le nickel de Raney ? le cuivre ? le chlorure d'aluminium ? le titane ? le platine ?
Platine.
Référence : Mulhouse, 1988.
- 47 La méthode physico-chimique habituellement utilisée pour doser le potassium dans les engrais, est-elle :
 a) la chromatographie en phase gazeuse ?
 b) la chromatographie ionique ?
 c) la spectrophotométrie d'émission de flamme ?
 d) la diffraction des rayons X ?
 e) la résonance magnétique nucléaire ?

La spectrophotométrie d'émission de flamme.

48 Sur un emballage d'engrais, on trouve l'indication "10-15-20". Cela signifie-t-il que le produit contient l'équivalent de :

- a) 10 % de K, 15 % de N, 20 % de P_2O_5 ?
- b) 10 % de N, 15 % de K_2O , 20 % de P ?
- c) 10 % de N, 15 % de P_2O_5 , 20 % de K_2O ?
- d) 10 % de P_2O_5 , 15 % de N, 20 % de K_2O ?
- e) 10 % de N, 15 % de P, 20 % de K ?

10 % de N, 15 % de P_2O_5 , 20 % de K_2O .

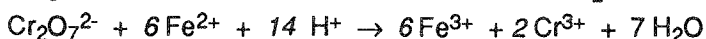
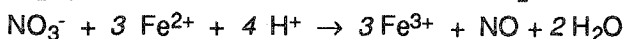
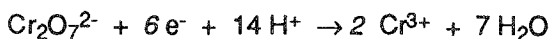
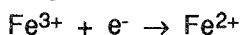
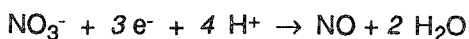
49 Dans la méthode de dosage de l'azote total d'un échantillon d'engrais, l'alliage Dewarda a-t-il pour rôle de

- a) catalyser la réaction ?
- b) solubiliser les nitrites et nitrates ?
- c) oxyder l'azote ammoniacal en azote nitrique ?
- d) réduire l'azote nitrique en azote ammoniacal ?
- e) tamponner le milieu réactionnel ?

Réduire l'azote nitrique en azote ammoniacal.

50 DOSAGE DE L'AZOTE DANS UN ENGRAIS

a) Compléter les réactions suivantes :



b) Le dosage de l'azote sous forme de nitrate dans un engrais peut se faire selon la méthode suivante : une masse de 10 g d'engrais est mise en solution dans 1 litre d'eau. Un prélèvement de 20 cm³ de cette solution est traité par 20 cm³ d'une solution de Fe^{2+} à 0,2 mol/l en milieu fortement acide et à chaud. Après refroidissement, l'excès de Fe^{2+} est dosé par une solution de dichromate de potassium à 1/60 mol/l en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur de fin de dosage. Le dosage de l'excès de Fe^{2+} nécessite 10 ml de la solution de bichromate.

La concentration molaire volumique en ion nitrate de la solution d'engrais à 10 g.l⁻¹ est de : 0,05 mol/l ? 0,15 mol/l ? 0,3 mol/l ? 0,1 mol/l ?

0,05 mol/l.

c) Quelle est la teneur en azote sous forme de nitrate exprimée en pourcentage en masse d'azote dans cet engrais (N = 14 g/mol) : 21 % ? 14 % ? 7 % ? 4,2 % ? 42 % ?

7 %.

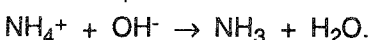
d) Citer quelques sources de nitrates susceptibles de polluer la nappe phréatique. Les classer par ordre d'importance décroissante.

Engrais, déjections animales, foudre...

e) Dans une région de grande culture à blé comme le Bassin parisien, 15 % des nitrates, soit 40 kg/hectare sont lessivés par les eaux de pluie et drainés vers les rivières et les nappes phréatiques. Sachant qu'il tombe en moyenne 45 litres d'eau par m² pendant la période d'apport d'engrais, quelle est environ la teneur en nitrate (exprimée en mg/l) dans les eaux de ruissellement due à cet apport d'engrais : 90 mg/l ? 9 mg/l ? 900 mg/l ? 45 mg/l ? 4,5 mg/l ?

90 mg/l.

f) L'azote existe également dans un engrais sous forme ammoniacale (ion NH_4^+). Pour doser l'azote sous forme NH_4^+ , on traite la solution d'engrais par un excès de base forte NaOH :



On recueille l'ammoniac qui se dégage dans un volume connu de solution titrée d'acide sulfurique en

excès et on dose l'acide en excès à l'aide d'une solution titrée de soude en présence d'un indicateur de fin de réaction (phénolphthaléine). On reprend la solution d'engrais du (b) (10 g/l d'engrais). On traite 20 cm³ de cette solution par un large excès de soude, tout l'ammoniac NH₃ qui se dégage barbote (grâce à un montage approprié) dans 20 ml d'acide sulfurique 0,05 mol/l. Lorsque tout l'ammoniac s'est dégagé, on ajoute deux gouttes de phénolphthaléine et on dose l'excès d'acide sulfurique à l'aide d'une solution 0,1 mol/l de soude/ Le dosage de l'acide en excès nécessite 10 ml de la solution de soude. Quelle est la concentration molaire volumique de la solution d'engrais en ions NH₄⁺ : 0,05 mol/l ? 0,1 mol/l ? 0,02 mol/l ? 0,2 mol/l ? 0,5 mol/l ?

0,05 mol/l.

- g) Quelle est la teneur en azote sous forme ammoniacale exprimée sous forme de pourcentage en masse d'azote dans cet engrais ?

7 %.

- h) Donner les formules chimiques de trois engrais simples.

KCl, NH₄NO₃, NH₂CONH₂, (NH₄)₂SO₄ apportent chacun un seul élément fertilisant.

Références : Nancy-Metz, 1988

- 51 Citer quatre sources de rejets de phosphates dans les eaux. (ibid).

Engrais, déjections animales, lessives, érosion.

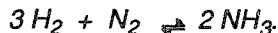
- 52 On classe les engrais azotés dans le domaine de la pétrochimie, pourquoi ? (ibid).

La synthèse de NH₃ utilise H₂, produit à partir des hydrocarbures (reformage, conversion...).

Qu'appelle-t-on "superphosphates" ?

Ils résultent de l'action de Ca₃(PO₄)₂ sur H₂SO₄ (superphosphate normal) ou H₃PO₄ (superphosphate triple) ; on obtient : CaH₄(PO₄)₂ + 2 CaSO₄ ou 3 CaH₄(PO₄)₂.

- 53 L'industrie des engrais produit de grandes quantités d'ammoniac. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ammoniac.



Quelles sont les matières premières de cette synthèse ?

air + H₂.

Lors d'un accident dans un dépôt d'engrais (Nantes, 29.10.1987), une épaisse fumée se dégageait, il s'agissait de chlorure d'ammonium entraîné par de la vapeur d'eau. Donner la formule du chlorure d'ammonium.

NH₄Cl.

Il provenait de la décomposition de deux constituants de l'engrais : lesquels ?

KCl, NH₄NO₃.

Références : Nancy-Metz, 1988

- 54 La pollution des eaux par les nitrates provient-elle essentiellement :

- a) des rejets d'usines dans les rivières ?
- b) des pluies acides ?
- c) des engrais ?

Des engrais.

Références : Paris, 1988

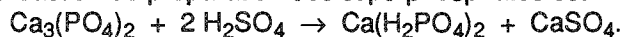
- 55 Les nitrates sont toxiques pour les mammifères qui les transforment en nitrites par une réaction enzymatique. Donner la formule de l'ion nitrate. Donner celle de l'ion nitrite. Quel est le rôle des enzymes ?

NO₃⁻ nitrate. NO₂⁻ nitrite. Catalyseur.

La réaction a lieu à pH voisin de 7. Equilibrer la demi-équation rédox. Est-ce une oxydation, ou une réduction ? (ibid).



56 La réaction de préparation des superphosphates est :



Est-ce une oxydo-réduction (or) ou une réaction acido-basique (ab) ? A quoi servent ces produits ? (ibid).

ab. Engrais.

57 Une solution d'acide nitrique de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a un pH égal à 2. Est-ce un acide faible ou fort ?

Fort.

On dose 100 cm^3 de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Quel sera le volume équivalent ? Quel sera le pH à l'équivalence ? (ibid)

10 cm^3 ; pH = 7.

58 Quels sont les principaux éléments chimiques nécessaires aux productions végétales ?

N, P, K, Ca, S, Mg + Fe, Mn, Mo, Cu, B, Zn, Cl, ...

Sous quelles formes ioniques sont-ils fournis par les engrais ?

Élément	symbole	ions
Azote	N	NO_3^- , NH_4^+
Phosphore	P	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}
Potassium	K	K^+
Soufre	S	SO_4^{2-} .

Le bore est un élément très utile pour les cultures de tournesol. Quel en est le symbole ?

B.

Référence : Pau, 1988

59 Quels sont les nombres d'oxydation des éléments Mn, N et Fe dans les composés suivants :

Mn^{2+}	MnO_4^-	NO_3^-	NO	Fe^{2+}	Fe^{3+}
+II	+VII	+V	+II	+II	III.

Comment reconnaît-on la présence d'ions MnO_4^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} dans une solution ?

MnO_4^- : solution violette.

Fe^{2+} et Fe^{3+} : précipités vert ou rouille avec la soude.

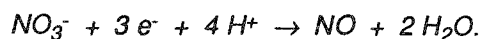
On veut doser l'ion nitrate dans une solution S_0 de nitrate de potassium ($\text{K} + \text{NO}_3^-$) à $C_0 \text{ mol.l}^{-1}$. Sachant que l'acide nitrique est un acide fort et que l'ion potassium est indifférent, quel est le pH de S_0 ?

7.

Peut-on doser cette solution par un titrage acido-basique ?

Non.

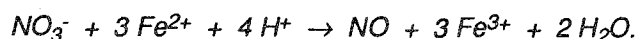
On utilise les propriétés du couple NO_3^-/NO ($E^\circ = 0,96 \text{ V}$) Ecrire la demi-équation rédox.



On prélève 20 cm^3 de solution S_0 et on acidifie jusqu'à obtenir un volume de 30 cm^3 . Pourquoi faut-il acidifier ? Avec quel acide ?

Voir équation ; HCl.

On prélève ensuite 20 cm^3 d'une solution fraîche de sulfate de fer (II) à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, et on chauffe. [$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$]. Ecrire la réaction (supposée totale) qui se produit.



Calculer la concentration en ions Fe^{2+} en fin de réaction, en fonction de C_0 .

$$(10^{-3} - 0,006 C_0) \frac{10^3}{50}$$

Il faut ajouter à la solution obtenue 11,2 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 0,005 mol.l⁻¹ pour obtenir une coloration rose persistante. Calculer C_0 .

$$C_0 = 0,012 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Référence : Poitiers, 1988

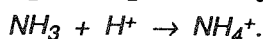
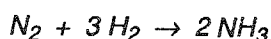
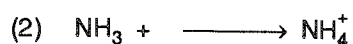
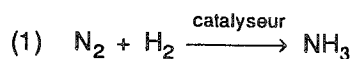
- 60 Les végétaux utilisent des atomes de C, O, N, P, H et d'autres en moindre quantité ; ils fabriquent des molécules compliquées à partir de molécules simples. Les animaux ne sont pas capables de faire ces synthèses et utilisent des molécules déjà élaborées par les végétaux pour leur croissance. Où et sous quelle forme les plantes trouvent-elles le carbone ?

CO_2 , air.

Même question pour l'hydrogène

H_2O , eau du sol.

Les engrais apportent des éléments qui se trouvent en défaut dans les sols : l'azote est apporté sous forme d'ions ammonium et nitrate. L'ion ammonium est obtenu à partir de diazote et de dihydrogène : compléter les réactions. Quel est le catalyseur industriel de la réaction (1) ?



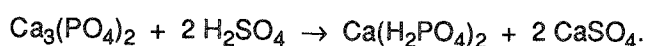
Quel est le rôle du catalyseur ?

Accélérer une réaction.

Les nitrates sont obtenus à partir de l'acide nitrique. Donner sa formule. Est-ce un acide fort ou faible ?

HNO_3 , acide fort.

Les phosphates sont préparés à partir de phosphates naturels non assimilables parce qu'ils sont insolubles. On fait réagir les phosphates naturels avec l'acide sulfurique. Ecrire l'équation de réaction.



Référence : Champagne-Ardennes, 1988

- 61 Citer trois formes d'azote assimilable par les plantes que l'on trouve dans les engrais. Donner un exemple.

Nitrate	ammonium	urée :	azote nitrique, ammoniacal et organique
KNO_3	NH_4NO_3	NH_2CONH_2	

Citer un autre type d'engrais.

Engrais potassiques ou phosphatés.

Référence : Champagne-Ardennes, 1988

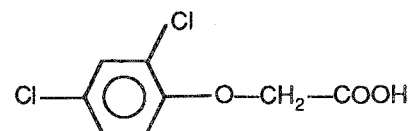
II — PRODUITS PHYTOSANITAIRES

- 1 Trois des composés suivants ont été impliqués ces dernières années dans une catastrophe industrielle, lesquels ? argon, dioxine, diazote, méthane, dioxyde de carbone, isocyanate de méthyle, dioxygène.

Dioxine, méthane, isocyanate de méthyle.

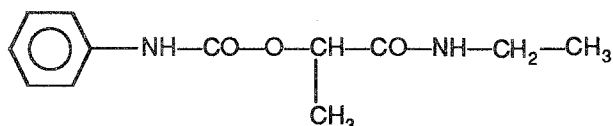
Référence : Caen, 1985

- 2 La molécule suivante est un herbicide : le 2,4-D. Quelles fonctions chimiques reconnaît-on ?



- 3 Parmi les différents secteurs de la parachimie, l'industrie de la Protection des plantes (pesticides) a-t-elle un chiffre d'affaires plus grand ou moins grand que celui de la parfumerie ? (ibid).

Supérieur.



- 4 La carbétamide a pour formule semi-développée : voir ci-contre. Il existe deux énantiomères : l'un d'eux a une activité herbicide importante. Indiquer l'atome de carbone asymétrique.

C'est le carbone qui porte un méthyle ; l'herbicide a la configuration R.

Référence : Concours national, 1986

- 5 Le terme de Saintonge marque sa piste avec une substance appelée dodécatriène-3,6,9 ol-1. Donner sa formule.

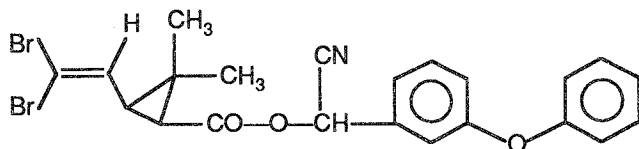


Référence : Amiens, 1986

- 6 Une mole de composé A contient $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes d'hydrogène, 35,5 g de chlore et 64 g d'oxygène. Quelle est la formule de A : HClO ? HClO_2 ? HClO_3 ? HClO_4 ?

HClO_4 .

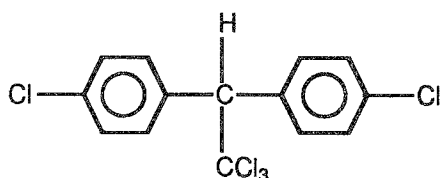
Référence : Caen, 1986



- 7 La deltaméthrine, insecticide puissant, a la formule ci-contre. Nommer trois groupements fonctionnels qui y figurent.

Ester (RCOOR'), nitrile (R-CN), éther-oxyde ($\text{R-O-R}'$).

Référence : Paris, 1986



- 8 Le DDT est un insecticide chloré interdit en Europe. On lui reproche sa rémanence et son accumulation dans les chaînes alimentaires. Est-il soluble dans l'eau ?

Non.

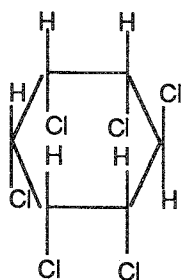
On lui préfère le lindane ou le parathion. Pourquoi ?

Le DDT est trop rémanent, le lindane peut être dégradé avec élimination de HCl . Le parathion peut être hydrolysé facilement.

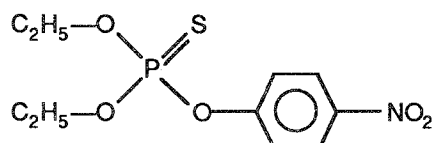
Le mildiou de la vigne est une maladie cryptogamique. Peut-elle être combattue par le sulfate de fer II ?

Non, la bouillie bordelaise contient du sulfate de cuivre II.

Référence : Toulouse, 1986

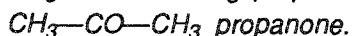


Lindane



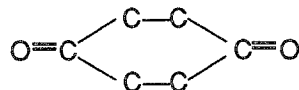
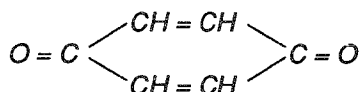
Parathion-éthyl

- 9 Les alcools secondaires sont oxydables en cétones : donnez la formule et le nom d'un alcool de votre choix et ceux de la cétone qu'il donne par oxydation.

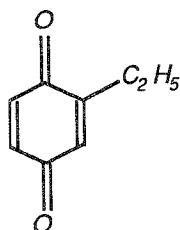
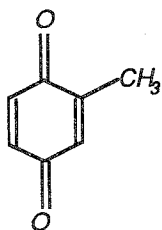


Un exemple de ce type de réaction est fourni par l'extraordinaire mécanisme de défense de certains coléoptères nommés "bombardiers". Cet insecte éjecte de l'extrémité de son abdomen un jet défensif composé d'une solution aqueuse à 100°C de méthylparabenzquinone et d'éthylparabenzquinone. Les prédateurs n'apprécient ni les quinones, ni la température du jet, ni le bruit qui accompagne la projection. L'étude de tels comportements, et l'analyse des produits mis en œuvre peuvent servir de "modèles" aux chimistes pour concevoir de nouvelles molécules répulsives contre les insectes prédateurs des cultures et des réserves alimentaires

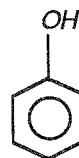
La parabenzoquinone est une dicétone. Compléter sa formule.



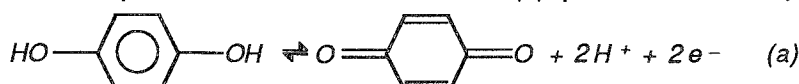
Quelles sont les formules de la méthylparabenzoquinone et de l'éthylparabenzoquinone ?



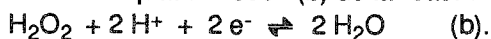
La parabenzoquinone est un produit d'oxydation de l'hydroquinone (paradiphénol) par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Donner les formules du phénol, de l'hydroquinone.



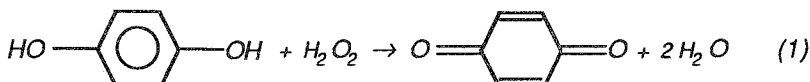
Ecrire l'équation de la demi-réaction rédox (a) qui fait intervenir la parabenzoquinone et l'hydroquinone.



La demi-équation rédox (b) de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'eau est la suivante :



Ecrire le bilan (1) des réactions (a) et (b) ci-dessus.



Dans l'abdomen de l'insecte se trouve un réservoir R qui contient :

- de la méthyl- et de l'éthylhydroquinone
- une solution de peroxyde d'hydrogène à 25 % en masse : ce réactif est en excès par rapport aux quinones.

Quelle masse de peroxyde d'hydrogène contient 1 g de solution ?

0,25 g.

Quelle quantité de peroxyde d'hydrogène, exprimée en mol.kg⁻¹ de solution, contient cette solution ?

12,5.

Un muscle commande une valve située entre ce réservoir R et le "vestibule" V où sont excrétées des enzymes E qui catalysent simultanément

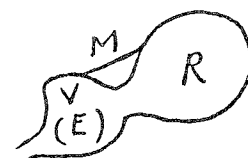
- la réaction (1), fortement exothermique
- la décomposition (2) du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène.

Pourquoi les réactions (1) et (2) n'ont-elles pas lieu dans le réservoir ?

Production de gaz, pression.

Les phénomènes évoqués permettent-ils d'expliquer le bruit qui accompagne le jet émis par l'insecte ?

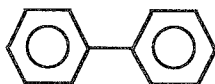
Émission de gaz O₂.



M : muscle
R : réservoir
V : vestibule
E : enzyme

Référence : Concours national, 1987.

10 Le diphenyle était utilisé dans le traitement des agrumes. Quelle est sa formule ?



Référence : Toulouse, 1987.

11 Le DDT est un insecticide désormais interdit pour des usages agricoles dans les pays de la Communauté Européenne. Il reste néanmoins préconisé par l'OMS pour lutter contre les vecteurs de maladies parasitaires. Que signifie abréviation OMS ?

Organisation Mondiale de la Santé.

Citer une maladie qui a été efficacement combattue par le DDT ?

Malaria, peste, typhus...

A-t-on commencé à l'utiliser vers 1885 ? 1940 ? ou 1972 ?

1940.

Référence : Concours national, 1988

- 12 "Si on appliquait au sel de cuisine les mêmes normes qu'aux produits phytosanitaires, la DJA serait de l'ordre de 60 mg par jour. Nous en prenons 200 à 300 fois plus !" Donner un autre nom pour "produits phytosanitaires".

Pesticides, produits agropharmaceutiques.

Citer deux groupes de produits phytosanitaires.

Insecticides, herbicides, fongicides, acaricides.

Que signifie DJA ?

Dose Journalière Acceptable.

Référence : Amiens-Crell, 1988

- 13 Des herbicides contiennent du chlorate de sodium NaClO_3 . C'est un composé thermiquement instable. Pour éviter le risque de décomposition, la législation impose de mélanger du carbonate de sodium à la poudre herbicide. Donner la formule de cet additif.

Na_2CO_3 .

Les chlorates contenus dans une poudre herbicide peuvent être dosés par mise en œuvre des trois réactions suivantes :

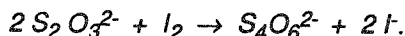
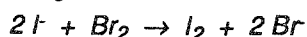
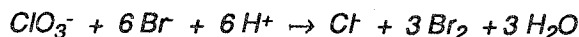
1 - réaction du bromure de potassium en excès sur une solution acidifiée de la poudre. On obtient la solution A.

2 - réaction de l'iodure de potassium en excès sur A. On obtient la solution B.

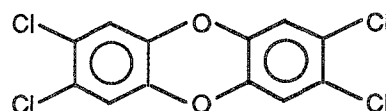
3 - dosage de B par une solution de titre connu de thiosulfate de sodium.

$E^\circ \text{ClO}_3^-/\text{Cl}^- : 1,45 \text{ V} \quad E^\circ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 0,08 \text{ V} \quad E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- : 1,06 \text{ V} \quad E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- : 0,54 \text{ V}.$

Ecrire les 3 équations de réaction (ibid).



- 14 L'accident de Seveso (Italie, 1976) dans une usine qui produisait un bactéricide pour l'industrie pharmaceutique a libéré dans l'atmosphère de la dioxine ($M : 322 \text{ g mol}^{-1}$). Donner sa formule brute.



$(\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_2)_n$.

Donner sa composition.

% C	% H	% O	% Cl
44,7	1,2	9,9	44,1

Ce produit provient de la duplication d'un phénol chloré utilisé aussi dans la synthèse de pesticides.

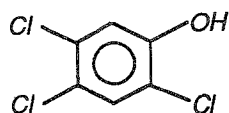
Sa composition est : % C : 36,5 % H : 1,52 % O : 8,10 % Cl : 53,87.

Sa masse molaire est $197,5 \text{ g mol}^{-1}$.

Quelle est sa formule moléculaire ($\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16, \text{Cl} = 35,5 \text{ en g.mol}^{-1}$) ?

$\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$.

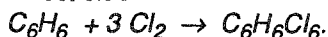
Quelle est sa formule semi-développée ?



Référence : Caen, 1988

- 15 Le lindane est un hexachloro-1,2,3,4,5,6 cyclohexane, formé au cours de la réaction du dichlore sur le benzène en présence de lumière. Quel usage fait-on de ce produit ? Ecrire la réaction.

Insecticide.



S'agit-il d'une substitution, d'une isomérisation, d'une addition ou d'une élimination ?

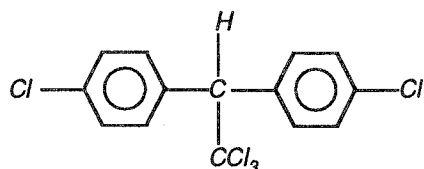
Addition.

Sachant que les atomes de chlore peuvent se placer de part ou d'autre du plan moyen du cycle, combien existe-t-il d'isomères du lindane : 3 ? 6 ? 8 ? ou 12 ?

8 isomères ; l'un d'eux est optiquement actif et a un énantiomère, par suite, la réponse exacte est 9.

Référence : Clermont-Ferrand, 1988

- 16 Ecrire la formule du paradichlorodiphényl-2,2 trichloro-1,1,1 éthane qui a des propriétés insecticides. Quel est son nom courant ?



DDT est le nom AFNOR.

Référence : Crétell, 1988

- 17 Indiquer les nombres d'oxydation du chlore dans : NaCl , Cl_2 , NaClO , NaClO_3 , HClO_4 .

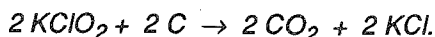
NaCl	Cl_2	NaClO	NaClO_3	HClO_4
-I	0	+I	+V	+VII.

Référence : Dijon, 1988

- 18 A la campagne, on utilise parfois le chlorate de potassium comme explosif pour se débarrasser de vieilles souches. Les mélanges chlorate-soufre et chlorate-carbone sont explosifs : le premier explose au choc et le second avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Dans le cas d'un mélange de chlorate de potassium et noir de carbone en milieu anhydre, qui est l'oxydant ? qui est le réducteur ?

Oxydant : KClO_3 ; réducteur : noir de carbone.

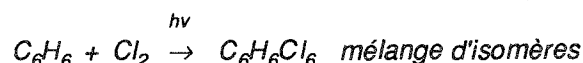
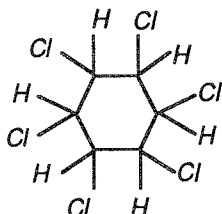
Sachant qu'il se dégage un gaz qui produira l'onde de choc, écrire l'équation de réaction.



Référence : Lille, 1988

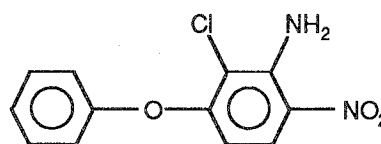
- 19 Les produits phytosanitaires sont les herbicides, fongicides insecticides... Un insecticide connu est le lindane. C'est un hexachloro-1,2,3,4,5,6 cyclohexane. Donner sa formule brute, sa formule moléculaire et sa formule développée. Comment peut-on l'obtenir à partir du benzène ?

$(\text{CHCl})_n$; $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$;



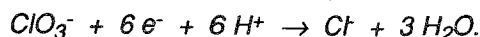
Une formule semi-développée d'un herbicide est :
Quelle(s) fonction(s) chimique(s) reconnaît-on ?

Éther-oxyde, amine (aniline).



Référence :
Lyon, 1988

- 20 Le chlorate de potassium est essentiellement un oxydant dont le couple rédox est $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$. Ecrire la demi-équation rédox.



Expliquer le mode d'action de ce désherbant.

Action de contact, NaClO_3 "brûle" les tissus végétaux (oxydations).

Certains chlorates, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{ClO}_3)_2$, ont une autre application très spectaculaire. Laquelle ?

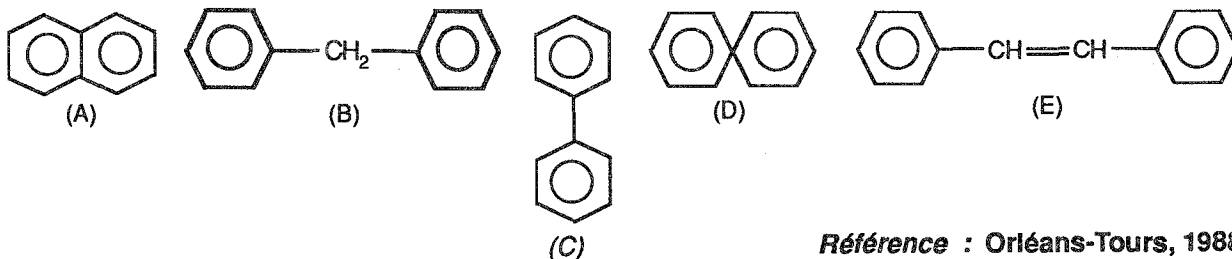
Feux d'artifice.

Référence : Nancy-Metz, 1988

21 $\text{CH}_3\text{—N=C=O}$ est responsable d'une tragédie récente, quel est son nom ? Où s'est produit l'accident ?

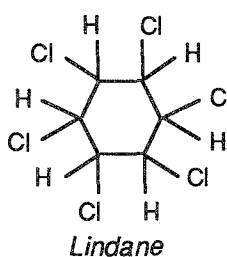
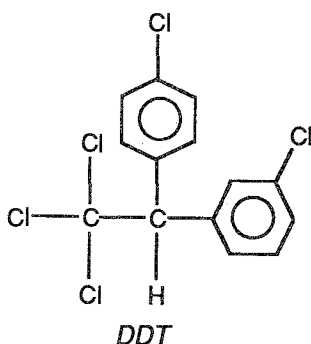
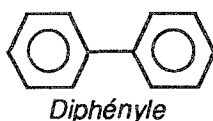
Isocyanate de méthyle. Bhopal (Inde). il servait à fabriquer un insecticide (carbaryl).

22 Parmi les formules suivantes, laquelle correspond au diphenyle utilisé parfois pour protéger les agrumes des insectes :



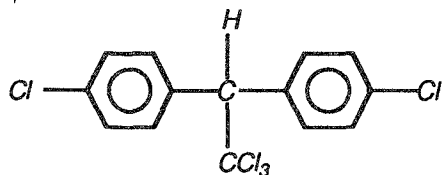
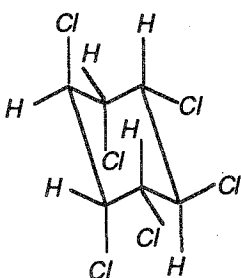
Référence : Orléans-Tours, 1988.

23 Indiquer le nom du produit phytosanitaire correspondant à la formule :



Référence : Paris, 1988.

24 Le lindane et le DDT sont deux insecticides connus de la même famille chimique. Chercher leurs formules. A quelle famille appartiennent-ils ? Le premier est toujours utilisé, l'autre est interdit en France, y a-t-il une explication ? (Pau 1988)



Les organochlorés.

Le lindane est dégradé plus rapidement.

Référence : Pau, 1988.

25 Les noms de Seveso, Bhopal, Bâle sont associés à des accidents d'origine chimique. Quelles sociétés chimiques sont-elles impliquées ? Quels produits chimiques étaient en cause ? (ibid)

Seveso : Hofman-La Roche

La dioxine

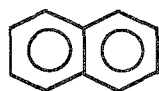
Bhopal : Union Carbide

L'isocyanate de méthyle

Bâle : Sandoz



Isocyanate de méthyle

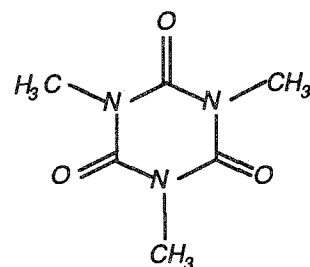


Carbaryl

26 A Bhopal s'est produit en décembre 1984 une catastrophe industrielle. L'isocyanate de méthyle servait à préparer du carbaryl. Quelle fonction chimique reconnaît-on dans le carbaryl : alcool ? ester ? acide ? amide ? cétone ?

Ester, c'est un carbamate (ester de l'acide carbamique hypothétique $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$ et de l'alpha-naphtol).

Une hypothèse de cette catastrophe serait la trimérisation cyclique de l'isocyanate de méthyle. Ecrire l'équation de réaction.



Référence : Toulouse, 1988.

27 Les phéromones sont-elles des polymères ?

Non.

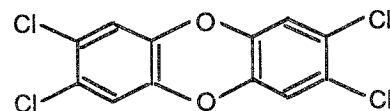
A quoi sont-elles associées : poissons ? insectes ? mammifères ? oiseaux ? (ibid).

Insectes, bien qu'il existe d'autres phéromones : "molécules de la communication" entre individus d'une même espèce.

28 Que signifie P.C.B. ?

Polychlorobiphényles.

Chauffés vers 600, 700°, les PCB donnent un produit de formule :
Quel nom porte ce produit ?



Dioxine ou tétrachloro-2,3,7,8 dibenzoparadioxine.

La pollution des océans par les PCB serait moins importante de celle du DDT. Que signifie cette abréviation ?

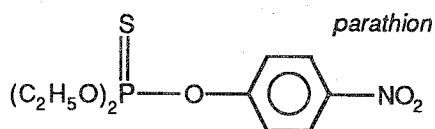
Dichlorodiphényltrichloréthane.

Est-ce un insecticide ? un engrais ? un médicament ? un pesticide ?

Le DDT est un insecticide et les insecticides sont une classe de pesticides. Le mot "pesticide" est anglais.

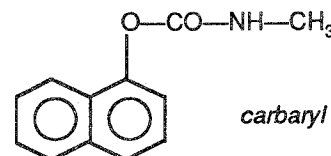
Pourquoi est-il interdit dans de nombreux pays ?

Il est jugé trop rémanent. Trop liposoluble, il s'accumule dans les corps gras et dans la chaîne alimentaire. On parle de bioaccumulation.



parathion

On l'a remplacé par des insecticides plus labiles comme le parathion ou le carbaryl. Pourquoi sont-ils moins rémanents ? (ibid).



carbaryl

Ils ont une structure proche des esters et subissent l'hydrolyse.

III — SOLS

1 Le sable est-il essentiellement constitué de chaux, de silice ou de calcaire ?

Silice SiO₂.

Référence : Montpellier, 1985.

2 Le calcaire est-il du sulfate de calcium, du carbonate de calcium ou du nitrate de calcium ? (ibid).

Carbonate de calcium CaCO₃.

3 Un sol calcaire est-il acide ou basique ? Pourquoi ?

Basique : $\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Référence : Aix-Marseille, 1986.

4 L'aridité d'un sol peut être due à un excès de calcaire : quelle en est la formule ? Quel en est le nom ?
Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le calcaire.

CaCO₃.

Carbonate de calcium.

$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Référence : Toulouse, 1987.

5 Les mousses se développent sur les terres argileuses, les manuels de jardinage recommandent d'incorporer de la chaux. Le sac de chaux porte la mention "chaux vive broyée". Qu'est-ce que la chaux vive ?

CaO, oxyde de calcium.

Que se passe-t-il par contact avec l'eau ?

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

Quel est l'intérêt de l'incorporer aux terres argileuses ?

L'argile contient des espèces acides : Al_2O_3 , SiO_2 .

Le sac de chaux porte également la mention "fours à chaux de...". A partir de quel produit naturel prépare-t-on la chaux ?

$CaCO_3$, calcaire.

Pourquoi faut-il un four ?

Calcination : $CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$.

Quelles réactions peuvent-elles se produire lorsque la chaux vive est abandonnée longtemps au contact de l'atmosphère ?

Hydrolyse et réaction avec CO_2 .

Référence : Concours national, 1988.

- 6 L'azote organique du sol est minéralisé par l'acide sulfurique, en présence d'un catalyseur ; le mélange obtenu est filtré. Quelle espèce chimique dosera-t-on dans le filtrat ?

NH_4^+ .

Référence : Dijon, 1988.

- 7 On dose l'azote organique dans une terre végétale, comme à la question 6 : les produits de distillation, après addition de soude au filtrat, sont recueillis dans 50 cm^3 d'acide chlorhydrique à 0,100 $mol \cdot dm^{-3}$. L'excès d'acide est exactement neutralisé par 30 cm^3 de solution de soude à 0,100 $mol \cdot dm^{-3}$. Calculer le nombre de moles d'ammoniac qui ont été neutralisées par l'acide.

$2 \cdot 10^{-3}$.

En déduire la masse d'azote organique dans l'échantillon du sol analysé (N : 14 $g \cdot mol^{-1}$) (ibid).

0,028 g.

- 8 Qu'est-ce que le complexe argilo-humique (C.A.H.) ? Quels rôles joue-t-il dans la régulation de l'amendement des sols par certains ions ?

Voir "Engrais", A. Gros, éd. La maison rustique, Paris, 7e éd., 1979 ou "Pédologie", M. Bonneau et B. Souchier, éd. Masson, t. 2, 1979.

Échange de cations (H^+).

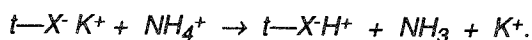
Voir également "La Fertilisation", éd., Fédération Nationale de l'Industrie des Engrais, 6e édition, 1989.

Référence : Pau, 1988.

- 9 Analyse d'un échantillon de terre. La fertilité d'un sol dépend entre autres facteurs de la présence d'azote, de phosphore et de potassium. On se propose de doser le potassium.

• EXTRACTION

La terre retient les ions Na^+ et K^+ ; ces derniers peuvent être déplacés par une solution d'acétate d'ammonium ; la terre se comporte comme un échangeur d'ions : $t-X^- K^+$ (ions K^+ fixés sur la terre). Compléter la réaction d'échange.



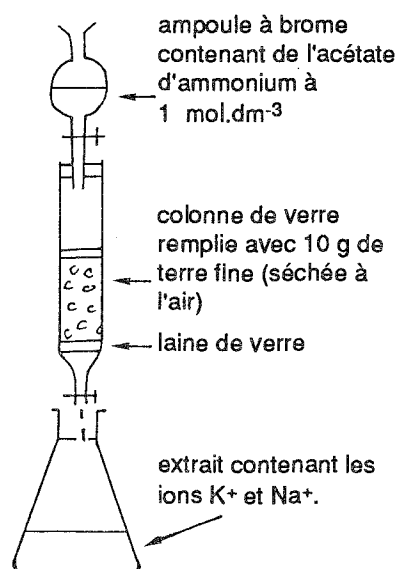
L'extrait est récupéré dans une fiole jaugée de 500 cm^3 . A la fin de l'étape d'extraction, la fiole est ajustée au trait de jauge. On obtient l'extrait E.

• DOSAGE DU POTASSIUM PAR PHOTOMÉTRIE DE FLAMME

Etalonnage du photomètre

Préparation d'une solution étalon "fille" Sf. Pour réaliser la gamme d'étalonnage, on prépare 100 cm^3 de solution Sf de concentration molaire 1,25 $mmol \cdot dm^{-3}$, à partir d'une solution étalon "mère" d'ion potassium à 0,125 $mol \cdot dm^{-3}$. Précisez le matériel nécessaire.

Fiole jaugée, pipette jaugée 1 cm^3 .



La solution Sf est utilisée pour préparer la gamme suivante (Compléter le tableau) :

Fioles jaugées de 100 ml	1	2	3	4
Volume Sf (cm ³)	5	8	10	12
Eau distillée qsp 100 cm ³	95	92	90	88
C _{K⁺} mmol.dm ⁻³	0,0625	0,100	0,125	0,150
Divisions lues	23	52	74	94

On dose le potassium de l'extrait E. On lit 77 divisions. Déterminer la concentration molaire de K⁺ dans l'extrait. Déterminer la masse d'ion K⁺ dans 10 g d'échantillon de terre analysée.

0,129 mmol.dm⁻³.

2,5.10⁻³ g.

CHAPITRE IX

THEME PORTANT SUR LES PRODUITS MÉNAGERS

On trouvera ici

- Le dosage d'une eau de Javel.
- Le dosage de la basicité d'une lessive.
- Le dosage d'un détartrant.
- Le dosage d'un produit pour déboucher les canalisations.
- Des questions sur l'eau de Javel

I — DOSAGE D'UNE EAU DE JAVEL

I.1. Références :

1985, Paris — 1985, Clermont-Ferrand — 1985, Montpellier — 1985, Limoges — 1986 Nancy-Metz.

I.2. Index thématique :

Dosage d'oxydo-réduction, classes de première.

I.3. Utilisation :

Peut servir de contrôle final sur la partie oxydo-réduction du programme.

I.4. Matériel et produits :

- Verrerie classique des dosages d'oxydo-réduction ;
- Balance ;
- Solution de thiosulfate de sodium $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$;
- Iodure de potassium solide ;
- Solution d'acide acétique environ 1 mol.l^{-1} ;
- Empois d'amidon.

I.5. Analyse d'un produit ménager à base d'hypochlorite : évaluation d'un message publicitaire

1 OBJECTIFS

- Acquérir des connaissances sur une technique d'analyse chimique qui peut être utilisée pour analyser quantitativement un produit de consommation courante.
- Se familiariser avec la méthode de dosage de l'hypochlorite de sodium.
- Analyser les affirmations contenues dans l'annonce publicitaire d'un décolorant commercial (agent de blanchiment) et déterminer si ces affirmations sont étayées par des bases scientifiques.

2 DISCUSSION

Les téléspectateurs qui regardent régulièrement les annonces publicitaires ont remarqué l'intense compétition qui oppose les fabricants de nettoyeurs ménagers. Chaque annonceur semble suggérer que son produit est plus puissant et meilleur que celui des concurrents. Dans cette expérience, vous allez analyser un (ou plusieurs) nettoyeurs ménagers à base d'eau de Javel (eau de Javel Lacroix, Domestos...) et déterminer par vous-même si ces affirmations sont fondées. Quand vous lisez l'étiquette du produit, vous pouvez remarquer que le principe actif, l'hypochlorite de sodium NaClO , est le même pour chaque produit. L'ion responsable de l'action décolorante (du blanchissement) est l'ion hypochlorite. Des produits commerciaux à base du même principe actif peuvent répondre à des besoins différents du fait de concentrations différentes ; pour une même application, la différence d'efficacité entre deux produits peut être attribuée à la différence de concentration en produit actif. Votre tâche consiste à déterminer la concentration en hypochlorite de sodium dans chaque nettoyeur ménager et ainsi d'évaluer ce qu'en disent les annonces publicitaires.

3 DONNÉES PRÉLIMINAIRES

Chimie des hypochlorites : l'hypochlorite de sodium réagit avec l'ion iodure, dans une solution d'iodure de potassium KI , en présence d'acide acétique, pour donner de l'iode. L'iode à son tour réagit avec le thiosulfate de sodium aqueux.

Les potentiels normaux d'oxydoréduction sont donnés :

- ClO^-/Cl^- : $0,90 \text{ V}$
- I_2/I^- : $0,53 \text{ V}$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $0,09 \text{ V}$.

Ces deux réactions fournissent un moyen simple de déterminer la quantité d'hypochlorite présente dans le nettoyeur.

Comme la solution de thiosulfate de sodium est ajoutée à l'aide d'une burette dans la solution colorée par l'iode, la fin de la réaction (iode entièrement consommée) est signalée par la disparition de la coloration de l'iode. Habituellement, un indicateur, l'empois d'amidon, qui forme un complexe bleu-noir avec l'iode, est ajouté vers la fin de la réaction pour observer ce point avec plus de précision.

Pour calculer la concentration de la solution d'hypochlorite dans le nettoyeur, il faut connaître le volume V/cm^3 de solution étalonnée de thiosulfate utilisé (de concentration $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$).

En France, on caractérise la teneur en hypochlorite des produits nettoyeurs... par leur degré chlorométrique.

Le degré chlorométrique est le "nombre de litres de chlore actif" que peut libérer 1 litre de solution (ou 1 kg de poudre). C'est aussi le nombre de litres de chlore gazeux, mesuré dans les conditions normales, absorbé lors de la préparation d'un litre de solution, selon la réaction :



Les produits les plus courants contiennent 3,6 % environ de chlore actif et possèdent un degré chlorométrique de 12 au moment du conditionnement. Leur densité est 1,05 vers 20° C. On les trouve également sous forme concentrée à 48° chlorométriques ; il faut les diluer à quatre fois leur volume.

4 QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

Qu'est-ce qu'un indicateur de fin de réaction ? Quel est l'indicateur utilisé dans cette expérience ?

L'indicateur de fin de réaction permet de visualiser cette fin ; ici, c'est l'empois d'amidon.

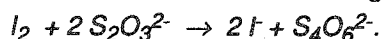
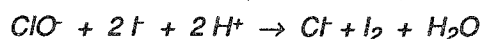
Qu'appelle-t-on la fin du dosage ? Comment peut-on l'observer ?

Equivalence : disparition de l'iode, d'où décoloration de l'empois d'amidon.

Qu'appelle-t-on "solution étalon" ? Quelle est la solution de référence dans l'expérience d'aujourd'hui ?

Solution de concentration connue : ici, c'est la solution de thiosulfate.

Ecrire l'équation de la réaction de ClO^- avec I^- , puis celle du titrage de l'iode I_2 par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



tétrathionate

Connaissez-vous d'autres agents décolorants, par exemple liquide (pour les cheveux), solide ?

Eau oxygénée ; "chlorure de chaux".

5 MANIPULATION : dosage d'un nettoyant commercial à 12 degrés chlorométriques (lire l'étiquette).

Pour votre sécurité, n'aspirez jamais un liquide toxique ou corrosif dans une pipette avec la bouche ; utilisez un compte-goutte ou un dispositif type propipette.

- Préparer la burette avec une solution de thiosulfate de sodium 0,10 mol.l⁻¹.
- Dissoudre 2 g d'iodure de potassium dans environ 50 cm³ d'eau distillée, dans un bécher de 250 cm³, puis ajouter environ 10 cm³ d'acide acétique.
- Introduire à l'aide d'une pipette 2,0 cm³ de la solution de nettoyant à doser. Agiter, puis doser l'iode formé en ajoutant progressivement la solution de thiosulfate de sodium ; quand la couleur brune de l'iode commence à disparaître, ajouter 2 cm³ de la solution d'indicateur, puis terminer le dosage goutte à goutte jusqu'à disparition de la couleur bleu-noir. Noter le volume V_1 de solution de thiosulfate de sodium versé.
- Recommencer les opérations de dosage en prélevant un deuxième échantillon de 2,0 cm³ de nettoyant, puis un troisième et déterminer à chaque fois les volumes V_2 et V_3 correspondants : prendre la moyenne V des trois mesures.
- Déterminer la teneur en hypochlorite de sodium du nettoyant : en mol.l⁻¹, en degré chlorométrique, en g.l⁻¹.
- Comparer les résultats avec les données du fabricant sur l'étiquette du produit.

II — DOSAGE DE LA BASICITÉ D'UNE LESSIVE.

II.1. Références :

1985, Grenoble — 1988, Amiens.

II.2. Index thématique :

Dosage d'un carbonate, classes terminales.

II.3. Utilisation :

Difficile pour une classe terminale : les polyacides ne sont pas explicitement du programme. Peut servir de contrôle final sur la partie acido-basique.

II.4. Matériel et produits :

- Verrerie usuelle des dosages acido-basiques,
- Balance,
- pH-mètre,
- Solution titrée d'acide chlorhydrique 0,120 mol.l⁻¹.

II.5. Protocole : basicité d'une lessive de lave-vaisselle.

Ce dosage d'un produit détergent pour lave-vaisselle permet d'apprécier l'une des qualités du produit. La solubilité du produit dans l'eau, la basicité de cette solution qui pourra être dosée par une solution d'acide, sont parmi les facteurs de cette appréciation. Cette "lessive" contient en fait de nombreux composants basiques (soude, carbonate de sodium, silicate de sodium...), des décolorants, des tensio-actifs et autres adjuvants. Dans les questions qui suivent, nous supposons que la basicité résulte d'un seul composé : le carbonate de sodium Na₂CO₃ (c'est le cas de la lessive "Saint-Marc" au pin...).

Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

- vert de bromocrésol : 3,8 - 5,4 (jaune → bleu)
- phénolphthaléine : 8,3 - 9,9 (incolore → rose).

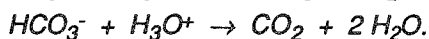
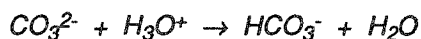
Constantes d'acidité de l'acide carbonique :

- pK_{A1} = 6,4
- pK_{A2} = 10,3.

- 1 Pourquoi le carbonate de sodium a-t-il un caractère basique ?

CO₃²⁻ est basique.

- 2 Ecrire la ou les équations de réaction intervenant dans le dosage du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique.



- 3 Parmi les indicateurs donnés ci-dessus, lequel faut-il prendre pour doser la totalité des fonctions basiques du carbonate ?

Vert de bromocrésol.

- 4 La concentration molaire de l'acide chlorhydrique préparé en laboratoire est 0,120 mol.l⁻¹. Comment a-t-on pu déterminer la concentration de cette solution ?

Dosage à l'aide d'une solution étalon.

- 5 A partir de cette dernière solution, comment pourrait-on préparer une solution exactement 0,100 mol.l⁻¹ ? Préciser le matériel à utiliser.

Dilution et ajustage : fiole jaugée, pipette ou burette.

II.6. Manipulation

1 DISSOLUTION DE LA LESSIVE

Peser exactement environ 1 g du produit et le dissoudre dans de l'eau à l'intérieur d'une fiole jaugée de 100 cm³. Observer cette solution. Déterminer son pH à l'aide d'un pH-mètre.

2 DÉTERMINATION DE LA BASICITÉ

Dans un erlenmeyer, introduire 20,0 cm³ de cette solution prélevée à la pipette et ajouter environ 0,5 cm³ de l'indicateur coloré de votre choix. Diluer et titrer par la solution HCl jusqu'à virage de l'indicateur. Effectuer au moins deux dosages.

3 COMPTE RENDU

- Définition du problème (comment lave le détergent vaisselle ?)
- Réponses très brèves aux questions du protocole opératoire.
- Vos observations sur la dissolution, le pH et le dosage de la solution.
- Calcul de la concentration molaire C₀ de la solution de lessive préparée (C₀ en mole d'ion OH⁻ par litre).
- Si on suppose toujours que le composé basique est seulement Na₂CO₃, quel serait le pourcentage (en masse) de ce composé dans la lessive solide ?

III — DOSAGE D'UN DÉTARTRANT

III.1. Référence :

1986, Rouen.

III.2. Index thématique :

Dosage d'un acide fort, classes terminales.

III.3. Intérêt :

Beaucoup d'initiative laissée aux élèves.

III.4. Texte.

1 BUT

On se propose de déterminer la teneur d'un détartrant pour cafetière en acide sulfamique (ou acide amidosulfurique) $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$. Ce composé se comporte comme un monoacide fort.

2 MATÉRIEL ET PRODUITS

- Matériel disponible : verrerie usuelle (pipettes, burettes, erlen...), pH-mètre, balance
- Produits fournis : détartrant (dont la teneur en acide sulfamique est proche de 94 %), solution d'acide sulfurique $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$, solution de soude environ $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

3 MANIPULATION

- Peser et dissoudre dans de l'eau 100 mg de détartrant.
- Réaliser l'ensemble des opérations permettant, par un suivi pH-métrique, de doser l'acide par une solution de soude de concentration connue.

4 COMPTE RENDU

- Expliquer la suite des opérations effectuées.
- Donner la courbe d'évolution du pH obtenue.
- Procéder au calcul de la pureté du détartrant en acide sulfamique.

IV — DOSAGE D'UNE SOLUTION COMMERCIALE DESTOP (protocole opératoire)

IV.1. Référence :

1985, Rouen.

IV.2. Index thématique :

Dosage d'une base forte, classes terminales.

IV.3. Intérêt :

Bon exemple de protocole expérimental.

IV.4. Protocole :

La solution commerciale Destop vendue pour déboucher les canalisations contient essentiellement de l'hydroxyde de sodium et quelques adjuvants (dont l'ammoniac) qu'on néglige. Les caractéristiques de cette solution sont :

- Densité de la solution par rapport à l'eau = 1,23
- Teneur en masse = 29 %.

- 1 Calculer un ordre de grandeur de la concentration de la solution commerciale de Destop en mol.l^{-1} .

$6,4 \text{ mol.l}^{-1}$.

- 2 On veut doser cette solution commerciale (appelée D) par une solution d'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. Quel serait le volume d'acide sulfurique à verser pour doser 20 cm^3 de D ?

$1,3 \text{ l}$.

- 3 Proposer un mode opératoire précis pour que le volume de la solution d'acide sulfurique à verser soit de l'ordre de 20 cm^3 (on dispose par exemple de pipettes de 5, 10, 20 cm^3 et de fioles jaugées de 50, 100, 250, 1000 cm^3).

Diluer environ 50 fois.

4 Quelles précautions faut-il prendre ?

Éviter tout contact avec la peau de la solution de Destop qui est très concentrée ; ne pas aspirer avec la bouche mais utiliser impérativement une propipette ; diluer lentement.

IV.5. Bibliographie

Voir, par exemple, un dosage voisin : Bulletin de l'A.P.E.P.A., Juillet 1988, page 12 *Dosage du gel Harpic Biactif.*

V — QUESTIONS SUR L'EAU DE JAVEL

- 1 L'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium, dans l'industrie, sert-elle à fabriquer : du sodium ? de l'eau de Javel ? de l'oxygène ?

Eau de Javel.

Référence : Concours national, 1985.

- 2 L'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium peut-elle donner : du chlore ? du chlorure d'hydrogène ? du sodium ? de l'eau de Javel ? de l'hydrogène ?

Chlore, eau de Javel, hydrogène.

Référence : Caen, 1986.

- 3 Pourquoi le mélange accidentel d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel est-il dangereux ?

Dégagement de chlore.

Référence : Nancy-Metz, 1985.

- 4 On ajoute de l'eau de Javel à une solution de chlorure de fer (II), observe-t-on : un précipité vert ? un dégagement gazeux ? un précipité rouille ?

Précipité rouille.

Référence : Clermont-Ferrand, 1987.

- 5 Une eau de Javel contenant 1 mole par litre d'hypochlorite de sodium est dite à : 5,6 ; 11,2 ou 22,4 degré chlorométrique (d° chl.) ?

22,4.

Référence : Clermont-Ferrand, 1985.

CHAPITRE X

THEME PORTANT SUR LE FEU, LA SÉCURITÉ

On trouvera ici :

- Les combustions.
- Les explosions et les explosifs.
- Les feux d'artifice.
- La sécurité.
- La sécurité au laboratoire.

I.— LES COMBUSTIONS

Pourquoi une combustion dans l'air est-elle moins rapide que dans le dioxygène pur ?

La vitesse de réaction dépend de la concentration en dioxygène, plus faible dans l'air.

Référence : Caen, 1985

II — LES EXPLOSIONS ET LES EXPLOSIFS

1 Une réaction chimique explosive est caractérisée par un dégagement important d'énergie dans un temps très court et, dans la plupart des cas, par un dégagement important de gaz à haute température.

La connaissance des réactions explosives présente un grand intérêt pour l'industrie chimique :

- Dans la plupart des cas, on cherche à éviter les explosions accidentelles telles que celle qui détruisit une usine anglaise il y a quelques années après l'inflammation d'un nuage de cyclohexane dans l'air ;
- Dans certains cas, on vise au contraire à provoquer de telles réactions explosives au moment voulu, dans des conditions de sécurité maximale, par exemple :

- soit pour l'abattage de matériaux dans les mines et carrières et on utilise ainsi chaque année en France plus de 40 000 tonnes d'explosifs,
- soit pour l'obtention de gerbes de colorations particulièrement vives dans les feux d'artifice, industrie très florissante en France comme en Chine.

Pour quelle raison les réactions explosives qui font intervenir des solides et des gaz sont-elles le plus souvent celles d'un oxydant (qui joue le rôle de comburant) sur un réducteur (combustible) ?

Rapidité de nombreuses réactions d'oxydo-réduction.

Les exemples suivants permettent d'illustrer cette question.

Quels sont les produits de l'oxydation complète ou partielle du méthane par l'oxygène ?

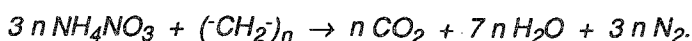
Complète : CO_2 , H_2O

Partielle : C , CO , H_2O .

Ces réactions se produisent sous forme d'une combustion normale dans un réchaud alimenté au gaz naturel ; elles prennent parfois un caractère tragiquement explosif dans les mines de charbon. Comment appelle-t-on alors cet accident ?

Coup de grisou.

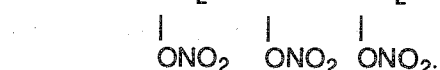
Le nitrate d'ammonium est utilisé par grands tonnages dans les engrais. Le fioul domestique dont la formule générale sera écrite ici $(-\text{CH}_2-)_n$ est utilisé dans l'alimentation des chaudières de chauffage. Leur mélange intime est un explosif couramment employé dans les carrières (nitrate-fioul). Equilibrer l'équation correspondante d'oxydo-réduction (on supposera que l'azote élémentaire produit n'est pas oxydé et qu'il se forme du CO_2)



Quel est le pourcentage (en masse) de fioul dans le mélange stoechiométrique ?

50,5 %.

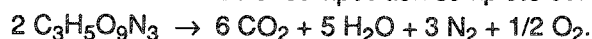
La nitroglycérine est une molécule par elle-même explosive, à la base des dynamites ; sa formule est la suivante :



En quoi l'examen de la formule de cette molécule permet-elle de prévoir qu'elle est explosive ?

Beaucoup d'oxygène (présence d'atomes d'oxygène des groupements NO_2 oxydants au voisinage d'atomes de carbone et d'hydrogène réducteurs)

L'équation de la réaction de décomposition complète est :



L'énergie dégagée par l'explosion de 1 kg de nitroglycérine est de 7 315 kJ ; sachant que la durée de cette explosion est de l'ordre de 1 milliseconde, quelle est la puissance dégagée ?

$P = 7\,315 \text{ MW}$.

Référence : Concours National, 1988.

- 2 Nobel était chimiste. Dans quel domaine s'illustra-t-il surtout : colorants, explosifs, engrais, polymères ?
Explosifs.

Référence : Clermont, 1988.

III — LES FEUX D'ARTIFICE

Pour avoir une fusée rouge, utilisez-t-on un sel de baryum, sodium, strontium, ou magnésium ? Pour avoir une fusée jaune, utilisez-t-on un sel de baryum, sodium, strontium, ou aluminium ?

Rouge : strontium

Jaune : sodium.

Référence : Concours national, 1985.

IV — LA SÉCURITÉ

- 1 Citer deux sources différentes de monoxyde de carbone susceptibles d'intoxiquer les humains.

Combustions incomplètes (moteurs à explosion, poêles).

Comment ce toxique agit-il ?

Fixation pratiquement irréversible sur l'hémoglobine du sang.

Référence : Concours national, 1986.

- 2 Est-il judicieux de chercher à éteindre un incendie d'essence à l'aide d'eau. Pourquoi ?

Non, l'essence flotte sur l'eau.

Quel type de produit utilise-t-on dans les extincteurs pour feux d'essence ?

Dioxyde de carbone et mousse.

Lorsqu'un puits de pétrole s'enflamme, à quelle technique recourt-on pour stopper l'incendie ?

Souffle d'une explosion.

Référence : Lille, 1986.

V — LA SÉCURITÉ AU LABORATOIRE

- 1 On se débarrasse des petits morceaux de sodium non utilisés après une expérience : en les jetant dans l'eau ? en les jetant dans l'alcool ? en les faisant brûler ?

En les jetant dans l'alcool : $C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + 1/2 H_2$.

Référence : Concours national, 1985.

- 2 On désire préparer une solution diluée d'acide sulfurique : ajoute-t-on de l'eau à l'acide concentré ou ajoute-t-on de l'acide concentré à l'eau ?

On ajoute de l'acide concentré dans l'eau.

Référence : Concours national, 1985.

- 3 L'alcool dénaturé est impropre à la consommation parce qu'on a ajouté à l'éthanol un autre alcool (toxique) qui est le ... ?

Méthanol.

Référence : Concours national, 1985.

- 4 Cité deux métaux très polluants et les maladies professionnelles qu'ils peuvent entraîner.

Le plomb : saturnisme — le mercure : hydrargyrisme.

Référence : Nancy-Metz, 1985.

- 5 Pourquoi le mélange accidentel d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel est-il dangereux ?

Dégagement de chlore.

Référence : Nancy-Metz, 1985.

- 6 Dans la nouvelle réglementation européenne, les étiquettes de produits chimiques portent des symboles de sécurité : textes et pictogrammes. Vous savez ce qu'est une substance combustible, mais savez-vous ce qu'est une substance comburante ?

Oxydant du combustible.

Référence : Concours national, 1985

- 7 Que doit-on faire immédiatement en cas de projection d'acide sulfurique au niveau des yeux ?
- a) lavage à grande eau pendant 10 minutes minimum ?
 - b) rinçage avec une solution d'hydroxyde de sodium très diluée par rapport à l'eau ?
 - c) attendre les secours ?

Lavage à grande eau pendant 10 minutes minimum.

Référence : Créteil, 1988

Remarque : Pour la sécurité au laboratoire, on consultera avec profit :

- *La sécurité dans les manipulations scientifiques des lycées et collèges à l'usage des élèves des lycées et collèges*, I.N.R.S., 30, rue Olivier Noyer, 75680 Paris Cedex 14.
- *La sécurité dans les manipulations scientifiques à l'usage des élèves débutants des lycées et collèges*, I.N.R.S., 30, rue Oliver Noyer, 75680 Paris Cedex 14.
- *Hazards in the Chemical laboratory*, éd. par G.D. Muir, The Chemical Society, Londres, 2e éd., 1977.
- *La sécurité avec Merck*, Laboratoires Merck département Réactifs, 5 à 9, rue Anquetil, B.P. n°8, 94130 Nogent-sur-Marne.
- Articles du B.U.P. (voir index "auteurs" à Tonnelat).

CHAPITRE XI

THEME PORTANT SUR LA PHOTOGRAPHIE

On trouvera ici

- Éléments théoriques.
- Partie expérimentale.

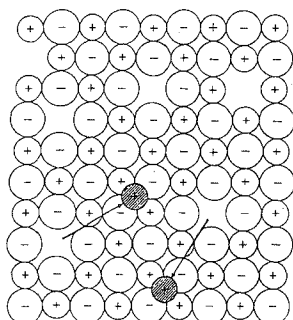


Schéma n° 1 : Défauts dans un cristal ionique

I — ÉLÉMENTS THÉORIQUES

I.1. La pellicule

L'émulsion de départ est constituée de cristaux de bromure d'argent AgBr dispersés uniformément dans un liant neutre, la gélatine.

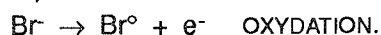
La structure du bromure d'argent (schéma n°1) est un réseau cubique à faces centrées dans lequel la distance interionique est environ 0,5 nm.

En réalité le cristal réel n'est pas parfait, on y rencontre des défauts :

- lacunes (ions positifs et négatifs extraits du réseau)
- ions argent en position intersticielle (schéma n°1).

I.2. Son impression

Sous l'action de la lumière, des ions bromure perdent un électron (schéma n°2.a) :



Pour arracher cet électron, le photon lumineux -le grain de lumière- doit avoir une énergie suffisante.

$$W = 2,53 \text{ eV} = 2,53 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Un photon correspondant à une radiation lumineuse λ transporte

$$W' = h\nu = hc/\lambda$$

(h = constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; c = célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

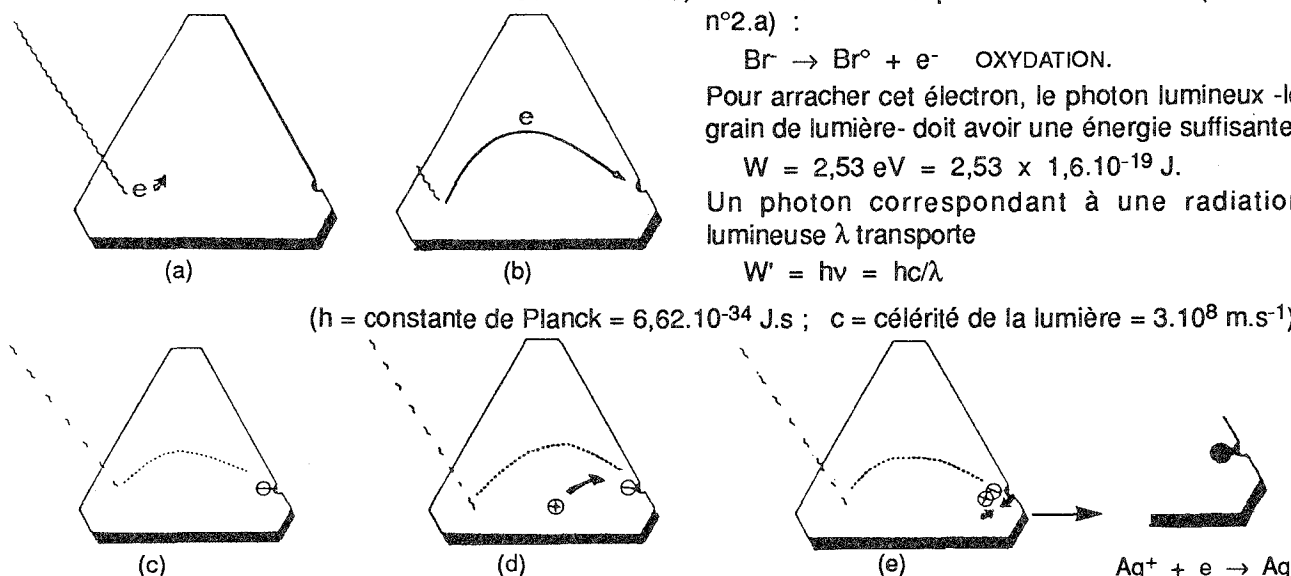
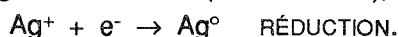


Schéma n° 2

Pour que l'extraction ait lieu il faut $W' \geq W$. A la limite $\lambda = hc/W$.

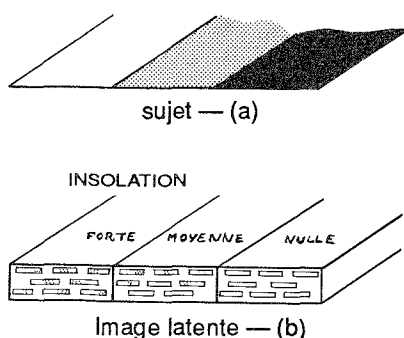
Numériquement, on trouve $\lambda = 490 \text{ nm}$; cette longueur d'onde se situe dans le bleu. Bien entendu, on pourra, grâce à d'autres composés que le bromure d'argent, comme par exemple l'iodure d'argent, rendre la pellicule sensible à d'autres radiations.

Cet électron est ensuite piégé dans un défaut du réseau cristallin de AgBr (schéma 2.b et c). Un ion argent migre vers le défaut (schéma n°2.d), où il fixe l'électron (schéma n°2.e), faisant apparaître un atome Ag neutre :



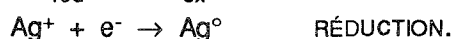
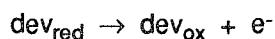
Dans un cristal insolé, quelques atomes (un très petit nombre) d'argent apparaissent. Ainsi se forme l'image latente (schéma n°3).

Schéma n° 3



I.3. Le développement

Un réducteur, le développeur, noté dev_{red} va réduire les ions Ag⁺ du cristal insolé :



Cette réaction se produira exclusivement dans les cristaux insolés, qui ne se distinguent des cristaux non insolés que par la présence initiale de quelques atomes d'argent neutres Ag[°].

La réduction de Ag⁺ est catalysée par Ag, elle ne se produit pas dans les cristaux qui n'en contiennent pas.

Lors du développement, le négatif noircit par apparition d'argent métallique (avant développement, la très faible quantité d'argent métallique n'était pas visible), ceci d'autant plus que l'insolation a été plus importante : la vitesse de la réaction de réduction, lors du développement, dans un cristal insolé, dépend du nombre d'atomes Ag[°] apparus lorsque la pellicule a été exposée. Ce nombre dépend bien entendu de la quantité de photons reçus, c'est-à-dire :

- de la durée de l'exposition (temps de pause)
- de l'intensité lumineuse (d'où les changements d'ouverture) - schéma n°3.

Dans cette réaction Ag^+ est l'oxydant du couple Ag^+/Ag . Dans le même temps, $\text{dev}_{\text{red}} \rightarrow \text{dev}_{\text{ox}} + e^-$. Dans cette réaction, dev_{ox} est l'oxydant du couple $\text{dev}_{\text{ox}}/\text{dev}_{\text{red}}$.

On a vu en première que le pouvoir oxydant de l'oxydant d'un couple redox pouvait être caractérisé par E° , potentiel standard du couple. Par exemple pour Ag^+/Ag , $E^\circ = 0,80 \text{ V}$. Si E° est élevé, l'oxydant du couple est énergétique ; si E° est faible, l'oxydant du couple est faible, alors le réducteur du couple est énergétique.

Le potentiel standard correspond pour le couple cité à $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Si la concentration en ions argent est différente de 1 mol.l^{-1} , le pouvoir oxydant n'est plus caractérisé par seule valeur E° :

- si $\text{Ag}^+ > 1 \text{ mol.l}^{-1}$, la solution est plus oxydante $E > E^\circ$
- si $\text{Ag}^+ < 1 \text{ mol.l}^{-1}$, la solution est moins oxydante $E < E^\circ$.

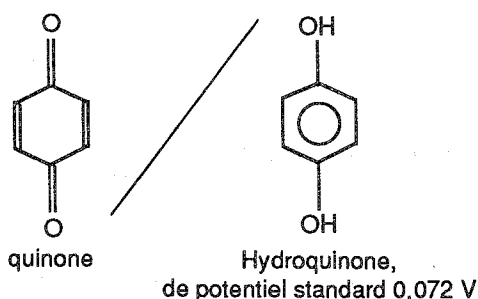
Or, dans la solution de bromure d'argent dans la gélatine, $[\text{Ag}^+] \approx 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$.

Dans ces conditions, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < 0,80 \text{ V}$. L'étude quantitative donne environ $0,182 \text{ V}$.

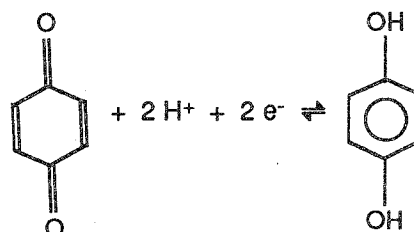
Or, pour que l'oxydant d'un couple oxyde le réducteur d'un autre couple, il faut que $E(\text{ox}) > E(\text{red})$.

Si l'on veut de plus que la réaction soit totale, il faut que la différence $E(\text{ox}) - E(\text{red})$ soit de l'ordre de $0,1 \text{ V}$ au moins : ces considérations nous conduisent à choisir un développeur appartenant à un couple $\text{dev}_{\text{ox}}/\text{dev}_{\text{red}}$ pour lequel $E \leq 0,182 - 0,1$, soit $E \leq 0,08 \text{ V}$.

Le couple utilisé est :



La demi-réaction redox s'écrit :



soit, de façon schématique :
 $Q + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{HQ}$

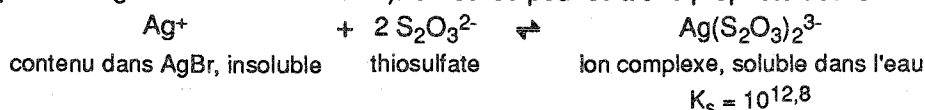
- $E = E^\circ$ si toutes les concentrations sont égales à 1 mol.l^{-1} ;
- E augmente si Q augmente ;
- E augmente si H^+ augmente (c'est-à-dire si le pH diminue) ;
- E diminue si HQ augmente.

Or, E doit être inférieur à $0,08 \text{ V}$. Pour que E soit assez petit, on opérera :

- à pH élevé (en milieu basique) en présence d'un tampon,
- à $[\text{dev}_{\text{red}}] = \text{constante}$.

I.4. Fixage

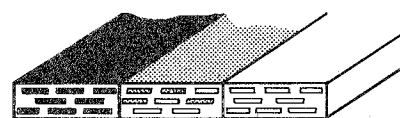
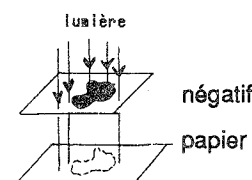
On a maintenant un négatif (schéma 3 c) dans lequel les parties insolées sont noires, les parties non insolées sont blanchâtres (AgBr). Il faut éliminer le bromure d'argent (sinon l'exposition du négatif à la lumière ferait apparaître Ag sur toute sa surface !). On utilise pour cela une propriété des ions argent contenus dans AgBr :



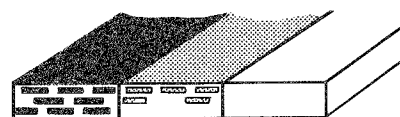
Le négatif est traité au thiosulfate, puis abondamment lavé à l'eau, ce qui élimine la totalité du complexe : le négatif est prêt (schéma 3 d).

I.5. Tirage sur papier

L'argent du négatif est opaque à la lumière : le papier qui, comme la pellicule, est recouvert d'une couche de bromure d'argent, subit les mêmes transformations et traitements que cette pellicule : aux parties noires du négatif vont correspondre des parties blanches (non insolées lors de la prise de vue) et inversement.



Développement — (c)



Fixage — (d)

Schéma n° 3 (suite)

I.6. Blanchiment et recoloration

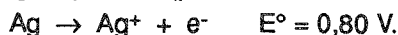
Si le photo papier est traitée par un oxydant convenablement choisi :



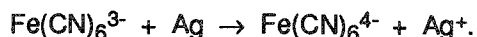
ions hexacyanoferrate (III)

ions hexacyanoferrate (II)

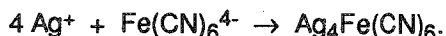
L'argent présent (parties noires de la photo) sera oxydé :



Le bilan réactionnel s'écrit :



Ensuite Ag^+ formé réagit sur Fe(CN)_6^{4-} formé :



hexacyanoferrate d'argent, blanc

$K_s = 10^{41}$.

qui apparaît bien sûr là où il y avait de l'argent métallique sur la photo papier : elle blanchit.

Si alors on plonge la photo blanchie dans une solution contenant

- des ions Fe^{3+} , Fe^{3+} remplace Ag^+ dans $\text{Ag}_4\text{Fe(CN)}_6$. Le composé obtenu, $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$, est bleu (bleu de Prusse) ; il se dépose sur la photo papier : elle bleuit sur les parties initialement noires.
- des ions Cu^{2+} , ou Co^{2+} : le même type de réaction se produit ; la couleur obtenue est différente : pourpre avec les ions Cu^{2+} , bleu-vert avec les ions Co^{2+} .

II — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1 En utilisant :

- une solution aqueuse A de nitrate d'argent à 0,05 mol.l⁻¹ environ,
- une solution aqueuse B de chlorure de sodium à 0,1 mol.l⁻¹ environ,
- une solution C identique à la précédente, mais dans laquelle on aura dissous à chaud de la gélatine alimentaire (1 g environ dans 50 cm³ de solution),
- un révélateur commercial (solution D),
- un fixateur commercial (solution E),
- une solution aqueuse F d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 0,1 mol.l⁻¹ environ,
- une solution G à 0,1 mol.l⁻¹ environ d'un cation métallique Cu^{2+} , Fe^{3+} ...
- 4 tubes à essais, 2 d'entre eux étant soigneusement entourés de papier noir,

réaliser les expériences suivantes (voir tableau page suivante, les volumes indiqués sont approximatifs) et notez vos observations.

RÉSULTATS DES OBSERVATIONS :

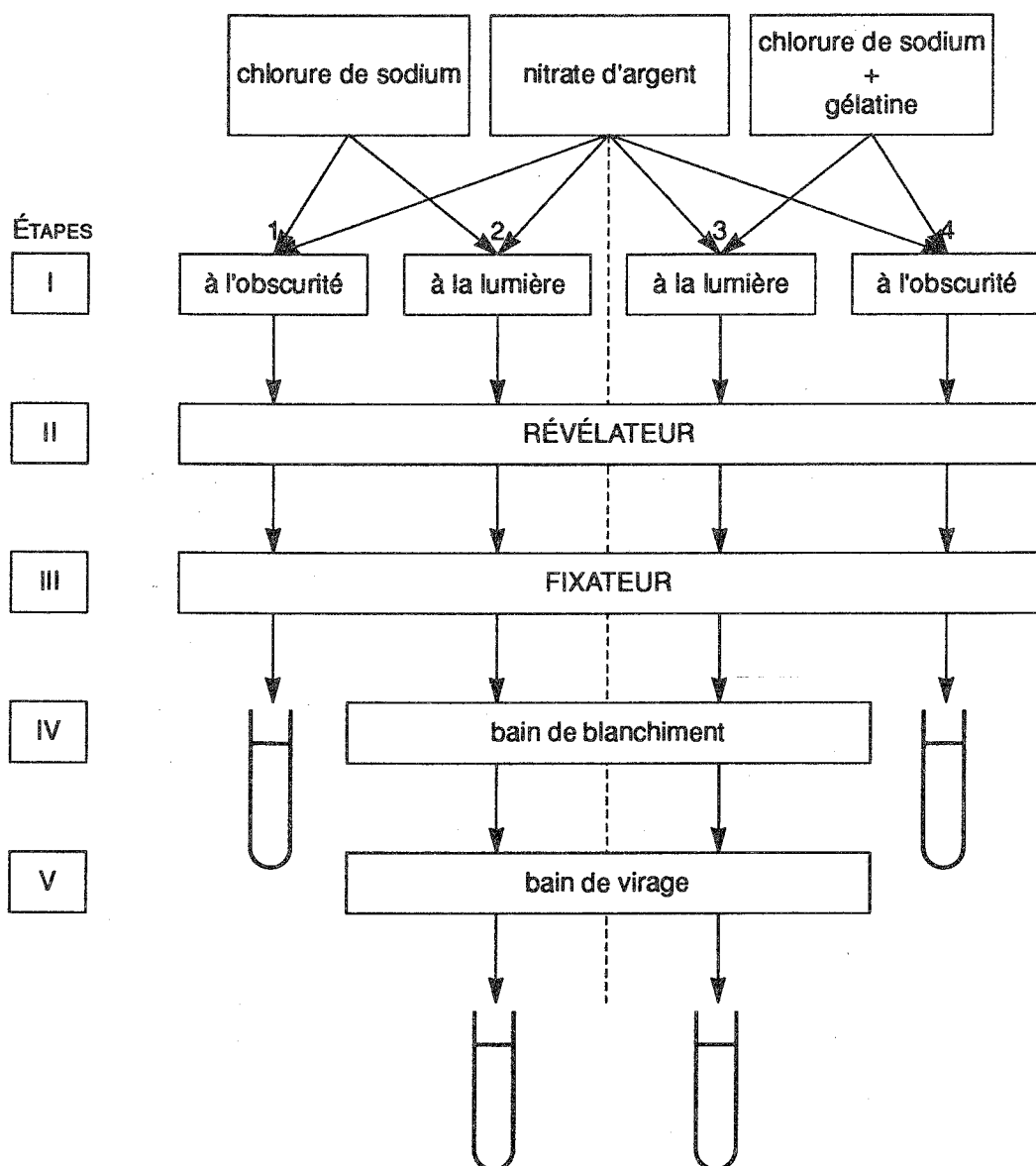
- I — *AgCl précipite. Le précipité noircit dans les tubes 2 et 3 (davantage dans le tube 3).*
- II — *Le noircissement s'accroît.*
- III — *Le fixateur dissout le chlorure d'argent qui subsiste.*
- IV — *Ag° est oxydé, le précipité noir disparaît.*
- V — *Un précipité apparaît, dont la couleur dépend de la nature du cation métallique ajouté :*
 - *bleue s'il s'agit d'ions du fer (III)*
 - *rouge s'il s'agit d'ions du cuivre (II)*
- VI — *Si le contenu des tubes était bien à l'abri de la lumière, la solution est limpide, il n'apparaît pas d'argent métallique, le chlorure se dissout dans le fixateur.*

- 2 Préparer deux ou plusieurs cuves plates (genre boîte de Pétri) contenant l'une la solution F, l'autre (ou les autres) la (ou les) solution(s) G. Immerger une photographie noir et blanc, de préférence mate, successivement dans les deux bains (en rinçant abondamment à l'eau entre les deux immersions). Après un séjour de quelques minutes dans F, la photographie pâlit (sans pour autant disparaître complètement). Dans G, elle se colore en bleu, en rouge,...

Prolongements bibliographiques :

- *Oxydo-réduction en photographie*, M. Dubusc et coll., BUP 619, p 285.

	tube 1 à l'obscurité	tube 2 à la lumière	tube 3 à la lumière	tube 4 à l'obscurité
I	A : 1 cm ³ B : 1 cm ³	A : 1 cm ³ B : 1 cm ³	A : 1 cm ³ C : 1 cm ³	A : 1 cm ³ C : 1 cm ³
	Attendre quelques secondes, puis ajouter			
II	D : 2,5 cm ³	D : 2,5 cm ³	D : 2,5 cm ³	D : 2,5 cm ³
III	E : 5 cm ³	E : 5 cm ³	E : 5 cm ³	E : 5 cm ³
IV	F : 5 à 8 cm ³	F : 5 à 8 cm ³		
V	G : 5 cm ³	G : 5 cm ³		
VI	Découvrir les tubes 1 et 4			



CHAPITRE XII

THEME PORTANT SUR DES INTERMÉDIAIRES DE SYNTHÈSES EN CHIMIE FINE ORGANIQUE

On y trouvera ici :

- La préparation du chlorure d'éthanoyle (ou d'acétyle) (protocole).
- L'oxydation du butanol-2 en butanone (protocole).
- La préparation et le dosage de l'"acétone" (propanone) en solution aqueuse (manipulation).
- Le dosage du "formol" (méthanal) en solution aqueuse (manipulation).
- La synthèse de l'acide benzoïque (protocole).

PREMIERE PARTIE
PRÉPARATION DU CHLORURE D'ÉTHANOYLE (OU D'ACÉTYLE)
(protocole opératoire)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Créteil, 1986.

I.2. Index thématique :

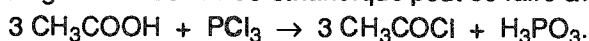
Dérivés d'acides carboxyliques, chlorures d'acyle.

I.3. Utilisation :

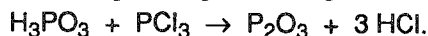
Classes Terminale et Première F6.

II — PRINCIPE

L'halogénéation de l'acide éthanóïque peut se faire avec le trichlorure de phosphore PCl_3 selon la réaction :



De plus PCl_3 et CH_3COCl réagissent sur l'eau et il se forme également du chlorure d'hydrogène :



On réalise la préparation en deux étapes successives : réaction puis séparation du produit par distillation.

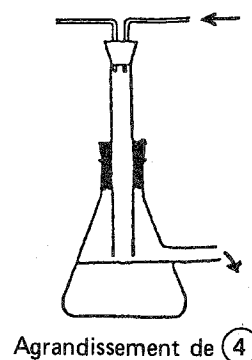
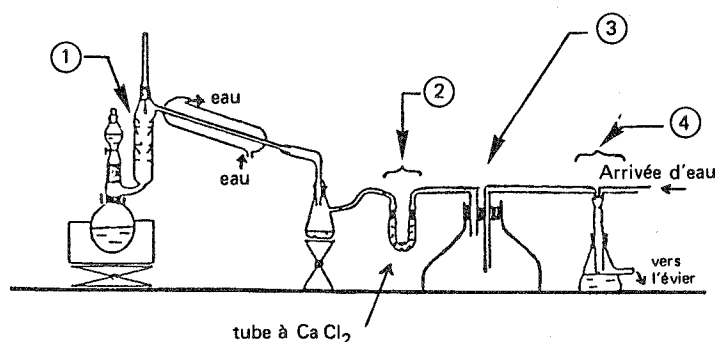
II.1. Données :

	température d'ébullition (°C)	température de fusion (°C)	densité	indice de réfraction
CH_3COOH	118,5	16,60	1,05	1,3721
PCl_3	76	- 112	1,57	1,516
P_2O_3	174	23,8	2,10	
CH_3COCl	51-52	- 112	1,10	1,3898
HCl	- 85	- 115	-	

Chlorure d'acétyle et CH_3COOH sont miscibles

Masses atomiques molaires en g. mol^{-1} : H = 1,0 ; C = 12,0 ; O = 16,0 ; P = 31,0 ; Cl = 35,5.

II.2. Schéma du montage



III — MANIPULATION

II.1. HALOGÉNATION :

Introduire dans le ballon 25,0 g d'acide éthanóïque glacial. Ajouter lentement par l'ampoule à brome 20,0 g de trichlorure de phosphore. Chauffer au chauffe-ballon à une température comprise entre 40 et 50°C pendant 30 minutes : on obtient deux phases.

- 1 Quelle précaution faut-il prendre au niveau des réactifs et du matériel pour obtenir le meilleur rendement ?

Matériel et réactifs anhydres.

- 2 Pourquoi la température doit-elle rester inférieure à 50°C pendant l'halogénéation ?

Volatilité du chlorure d'acétyle formé.

- 3 Expliquer avec précision le rôle des parties n°1, 2, 3 et 4 du schéma ci-joint.

1) colonne de distillation

2) Desséchant

3) flacon de garde

4) hydrolyse des produits secondaires.

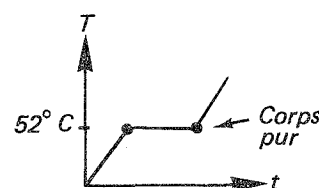
- 4 Dans quelle phase se trouve le chlorure d'acétyle ? Justifier votre réponse.

Phase supérieure d'après les valeurs des densités !

III.2. Distillation :

Augmenter le chauffage pour distiller le produit ; on obtient 20 ml de chlorure d'acétyle pur.

- 1 De quoi dépend la température d'ébullition d'un corps pur ? Représenter l'allure de l'évolution de la température en fonction du temps au sommet de la colonne de Vigreux. Préciser sur l'axe des températures une valeur remarquable.



T = fonction de la pression.

- 2 Les réactifs utilisés sont purs. Montrer que dans le mélange initial acide éthanoïque, trichlorure de phosphore, l'un des réactifs était en défaut, lequel ? Calculer le rendement de la préparation.

$PCl_3 \approx 0,15 \text{ mole}$

$CH_3COOH \approx 0,43 \text{ mole}$

$$\rho = \frac{22}{32,68} \approx 70 \% \quad (CH_3COOH \text{ est en défaut}).$$

- 3 Comment peut-on vérifier la pureté du produit obtenu ?

Indice de réfraction.

SECONDE PARTIE

PRÉPARATION DE LA BUTANONE PAR OXYDATION DU BUTANOL-2 (protocole opératoire)

I — DOCUMENTATION :

I.1. Référence :

Créteil, 1987.

I.2. Index thématique :

Alcool, cétone, oxydation en chimie organique.

I.3.- Utilisation :

Classes de Première et Terminale F6.

I.4- Données :

Butanol-2 : $t_{eb} = 99,5^\circ C$

masse volumique : $0,81 \text{ g.cm}^{-3}$

Butanone : $t_{eb} = 80,0^\circ C$

masse volumique : $0,805 \text{ g.cm}^{-3}$

La butanone est légèrement soluble dans l'eau

Na = 23 ; O = 16 ; H = 1 ; C = 12 ; Cr = 52

(en g.mol^{-1}).

II — PROTOCOLE

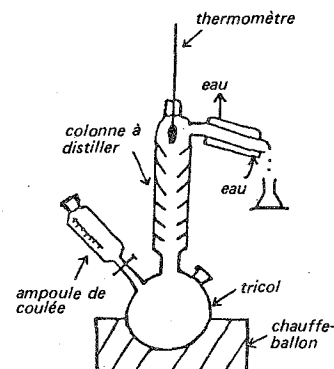
II.1. Schéma du montage :

En milieu acide sulfurique, le butanol-2 est oxydé par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en butanone.

Pour réaliser cette réaction, on utilise un ballon tricol de 250 cm³, une ampoule de coulée (ampoule à brome), une colonne à distiller, un réfrigérant à circulation d'eau, un thermomètre et un chauffe-ballon électrique.

Dessiner schématiquement le montage.

Signaler que les joints sont rodés.



II.2. Protocole opératoire :

On introduit dans le tricol 25 ml de butanol-2 et dans l'ampoule de coulée 120 ml d'un mélange sulfochromique (40 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 H₂O dissous dans 65 ml d'eau et additionnés de 40 ml d'acide sulfurique concentré ; attention lors de la préparation de ce mélange). Ajouter quelques grains de pierre-ponce dans le tricol.

Chauffer le butanol-2 jusqu'au début d'ébullition puis réduire le chauffage, l'alcool ne devant en aucun cas distiller. Introduire alors progressivement le mélange sulfochromique de façon à maintenir une douce ébullition du mélange et de sorte que la température en tête de colonne à distiller ne dépasse pas 90°C. L'addition du mélange sulfochromique sera contrôlée pour éviter une réaction trop brutale, surtout en début de coulée.

L'addition étant terminée, chauffer et recueillir tout ce qui passe au-dessous de 95°C. On recueille un mélange d'eau et de butanone.

Pourquoi faut-il faire attention lors de la préparation du mélange : eau-acide sulfurique ?

Exothermicité.

Quel est le réactif mis en excès dans ce protocole ?

Butanol-2.

Pourquoi ne faut-il pas dépasser 95°C, lors de la distillation ?

Distillation azéotropique : eau-butanone.

II.3. Purification

On sature le distillat avec du chlorure de sodium NaCl en poudre pour séparer la phase organique de la phase aqueuse, puis on introduit le distillat dans une ampoule à décanter et on élimine la phase aqueuse. La phase organique est recueillie dans un erlenmeyer propre et sec et on ajoute quelques grains de chlorure de calcium anhydre.

On transvase ensuite la butanone dans un ballon de 100 ml surmonté d'une colonne à distiller prolongée par un réfrigérant en position descendante. On recueille alors, dans un récipient propre et sec, préalablement taré, la fraction de distillat passant entre 78 et 81°C.

Quel est le rôle de NaCl ?

Augmenter la densité de la phase aqueuse inférieure.

Quel est le rôle du chlorure de calcium ?

Desséchant.

A quoi sert l'opération ultime de distillation ?

Purification par "rectification", en récupérant la butanone vers son point d'ébullition.

TROISIEME PARTIE

LA PROPANONE (ACÉTONE) (manipulation)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Paris, 1986.

I.2. Index thématique :

Alcool, cétone, dosage d'oxydo-réduction.

I.3. Utilisation :

En classes de Terminales C et D, Première et Terminale F6. Peut servir de support à de nombreuses questions (protocole et manipulations) sur un dosage organique.

II — MANIPULATION

Les quatre parties peuvent être traitées de façon indépendante.

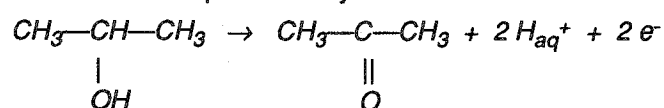
II.1. Préparation de la propanone :

Elle se fait par oxydation d'un alcool à l'aide de dichromate de potassium en milieu acide sulfurique concentré. L'acétone formée est distillée au fur et à mesure de son apparition (t_{eb} : 56°C)

- 1 Quel est l'alcool utilisé ? Le nommer.

Propanol-2 ; $CH_3-CHOH-CH_3$ (isopropanol).

- 2 Ecrire la demi-équation d'oxydation de l'alcool.



- 3 Proposez un schéma de montage en annotant avec soin les différentes parties.

Voir protocoles précédents : ballon, colonne de distillation, réfrigérant à eau.

- 4 Quel est le rôle d'une colonne de distillation ?

La colonne de distillation sert à "séparer", par volatilité ou ébullition fractionnée, les constituants d'un mélange en fonction de leur température d'ébullition.

- 5 Quel est le rôle d'un réfrigérant à eau ?

Le réfrigérant à eau condense les vapeurs émises précédemment.

- 6 Comment doit se situer le point d'ébullition de l'alcool utilisé par rapport à celui de la propanone pour qu'on puisse la distiller au fur et à mesure de sa formation ?

La propanone est plus "volatile" que le propanol-2 ; il existe en effet des liaisons hydrogène dans l'alcool.

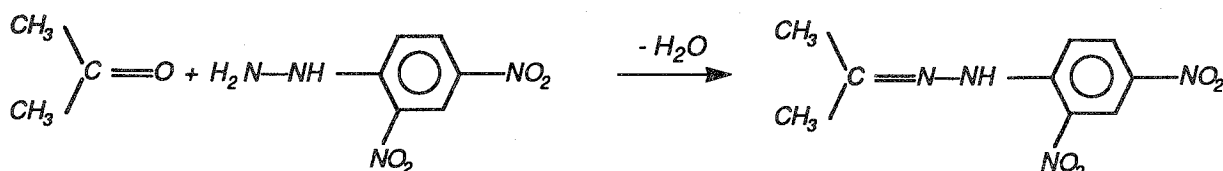
II.2.- Mise en évidence (mode opératoire) :

Une fois isolée, on fait subir à la propanone le test à la dinitro-2,4 phényl-hydrazine (DNPH) (mode opératoire).

1 MODE OPÉRATOIRE 1

Dans un bécher, introduire 5 ml de la solution toute prête de dinitro-2,4 phényl-hydrazine et ajouter 1 à 2 ml de propanone. Agiter et laisser reposer environ cinq minutes jusqu'à ce que la cristallisation soit complète ; filtrer sur büchner le solide ainsi formé. Laver le filtrat à l'alcool, sécher à l'étuve ou sur une plaque poreuse. On prendra le point de fusion au banc Köfler.

Ecrire l'équation chimique de la réaction.



Quel composé faudra-t-il verser en excès : la DNPH ou la propanone ? Pourquoi ?

On met D.N.P.H. en excès, car l'hydrazone cherchée est soluble dans l'acétone.

Quel est le rôle du büchner ? Quelle différence d'utilisation y a-t-il avec un entonnoir en verre ordinaire ?

Büchner : entonnoir de porcelaine à fond plat permettant la filtration sous vide.

2 MODE OPÉRATOIRE 2

Pour purifier ce corps, on propose une recristallisation que vous ne réaliserez pas.

On redissout les cristaux obtenus dans le minimum d'alcool chaud à l'aide d'un montage tout prêt : (ballon 100 ml, chauffe-ballon électrique, réfrigérant à eau) ; on filtre à chaud, on refroidit le filtrat dans la glace et on filtre à nouveau. Au bout de 10 min, les cristaux obtenus sont lavés avec l'alcool froid et séchés soit à l'étuve, soit sur une plaque poreuse. On prendra le point de fusion au banc Köfler.

Expliquer le principe de la recristallisation proposée.

Solubilisation du produit et des impuretés à chaud et insolubilisation du produit cherché à froid.

II.3. Dosage d'une solution d'acétone :

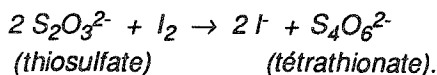
1 TITRAGE D'UNE SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM À L'AIDE D'UNE SOLUTION ÉTALON D'IODE

Dans un bécher, verser 5,0 ml de solution de thiosulfate à doser ainsi qu'un peu d'empois d'amidon (ou de thiodène). Dans la burette, mettre la solution d'iode $\frac{1}{20} \text{ mol.l}^{-1}$. Verser l'iode jusqu'à coloration. Si le

volume d'iode à ajouter est trop important, il faudra diluer la solution de thiosulfate de façon à avoir un changement de couleur pour des volumes voisins de I_2 et de $Na_2S_2O_3$.

N.B. : Effectuer la dilution de façon à avoir des volumes voisins de I_2 et de $Na_2S_2O_3$, mais ne pas chercher à avoir des volumes rigoureusement égaux.

Ecrire l'équation d'oxydo-réduction du titrage.



Expliquer le principe de la dilution.

La dilution permet d'harmoniser les titres des réactifs de la burette et du bécher.

Quel est le titre du thiosulfate avant dilution ? Quel est son nouveau titre après avoir effectué la dilution ?

Il est souhaitable que les volumes lus sur la burette soient raisonnables, et à titre d'exemple si la solution initiale de $Na_2S_2O_3$ est environ 1 mol.l^{-1} , une dilution au dixième s'imposera.

Remarque : Pour préparer une solution d'iode $\frac{1}{20} \text{ mol.l}^{-1}$, il faut peser 6,3 g d'iode et 15 g de KI et diluer à 1/2 l d'eau distillée, pour obtenir I_3^- et avoir une solution homogène : rappeler aux élèves la faible solubilité de l'iode dans l'eau !

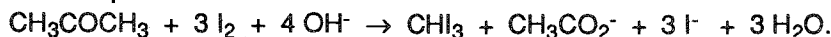
Dans la partie suivante, vous utiliserez le thiosulfate que vous venez de diluer.

2 DOSAGE DE LA SOLUTION D'ACÉTONE

L'urine d'un sujet diabétique peut contenir du glucose et de l'acétone. La méthode employée pour doser l'acétone urinaire est la même que celle que vous allez utiliser (maximum : 2,0 g.l⁻¹)

2a) Principe de la manipulation.

En milieu basique, l'acétone est transformée en iodoforme CHI_3 sous l'action d'un excès d'iode. La réaction peut s'écrire ainsi :



L'excès d'iode est titré par le thiosulfate de sodium dont on a précédemment déterminé la concentration.

2b) Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer, verser 20 cm³ de solution d'acétone, 20 cm³ d'iode $\frac{1}{20} \text{ mol.l}^{-1}$.

Agiter et abandonner le mélange 15 minutes. Un précipité jaune d'iodoforme apparaît.

Pendant ce temps, mesurer exactement la quantité de thiosulfate nécessaire pour titrer 20 cm³ d'iode $\frac{1}{20} \text{ mol.l}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon (ou thiodène). Noter ce volume.

On reprend le mélange 15 minutes plus tard. On y ajoute alors 10 cm³ d'acide chlorhydrique pour faire réapparaître l'iode qui n'a pas réagi sur l'acétone et qui n'existait pas sous forme libre en milieu basique. On détermine alors la quantité d'iode en excès en dosant le mélange par le thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon (ou thiodène). Noter ce volume.

3 EXPLOITATION DES RÉSULTATS

On en déduit donc le volume d'iode ayant réagi sur l'acétone, sachant qu'on a mis 20 ml d'iode au départ.

Combien de moles d'iode y a-t-il dans 1 cm³ de solution molaire d'iode ?

Combien de moles d'iode y a-t-il dans 1 cm³ de solution $\frac{1}{20}$ mol.l⁻¹ ?

Sachant que la réaction est quantitative, combien de moles de I₂ réagissent sur 1 mole d'acétone ?

En déduire alors le nombre de moles d'acétone réagissant sur 1 ml d'iode $\frac{1}{20}$ mol.l⁻¹.

Calculer la masse d'acétone en g/litre de solution. (C = 12 ; O = 16 ; H = 1).

III — PROLONGEMENTS :

Voir : C. Audigié, J. Figarella, F. Zonszain, Manipulations d'analyse biochimique, Editions Doin (Paris 1980), pp. 265-270.

Le taux d'acétone est considéré comme pathologique s'il est supérieur à 20 ou 30 mg/l.

La cétonurie provient d'un régime alimentaire mal équilibré en glucides ou d'un diabète (sécrétion insuffisante d'insuline par le pancréas). Les symptômes sont des vomissements répétés.

QUATRIEME PARTIE

LE FORMOL (OU LE MÉTHANAL) EN SOLUTION AQUEUSE

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Versailles, 1988.

I.2. Index thématique :

Dosage d'oxydo-réduction en chimie organique, classes de Terminale et Première F6.

I.3. Intérêt :

Dosage iodométrique particulier.

II — INTRODUCTION

Le méthanal est un produit industriel de grande importance.

Production : 90 % environ proviennent de l'oxydation du méthanol par l'air (en excès, ou en défaut, en quantité non stoechiométrique pour éviter les risques d'explosion)

Principaux débouchés :

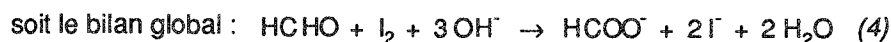
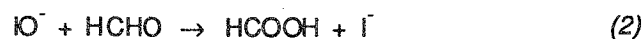
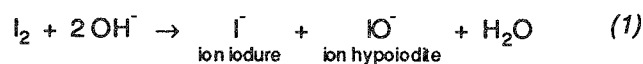
- diverses résines : urée-formol, mélamine-formol, polyacétals, phénol-formol, utilisées comme plastiques ou comme colles ;
- intermédiaires de nombreuses synthèses organiques (isoprène, monomères divers, produits pharmaceutiques, colorants, explosifs) ;
- antiseptique (ex. : dentifrice, shampoing, déodorant...).

La solution aqueuse de méthanal est appelée formol. Le dosage proposé ici permet de déterminer la concentration exacte en méthanal du formol du commerce (solution à 30 % environ). Cette méthode pourrait être appliquée pour doser les effluents pollués par du méthanal rejetés par une unité industrielle.

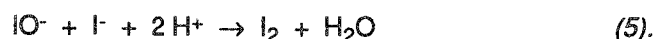
Quelques données concernant le méthanal : Tf = -92°C ; Teb = 21°C ; M = 30 g. mol⁻¹.

III — PRINCIPE DU DOSAGE

Les aldéhydes sont des réducteurs ; en milieu basique, le méthanal est quantitativement oxydé par le diiode selon les réactions suivantes :



On utilise un excès de diiode, puis on dose le diiode en excès par l'ion thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Avant de pouvoir doser le diiode en excès, il faut le libérer en milieu basique, l'iode est sous forme d'ions iodure et hypoiodite (réaction 1). En acidifiant le milieu réactionnel par addition d'acide sulfurique, le diiode en excès est régénéré selon la réaction :



IV — MANIPULATION

IV.1. Préparation de la solution S_0 de formol (solution à doser) :

Diluer 4,0 cm³ d'une solution commerciale de formol dans un volume total de 1000 cm³.

IV.2. Préparation des mélanges à doser :

Prendre deux erlenmeyers de 250 cm³ munis de bouchons, l'un servant au dosage de la solution, l'autre au dosage d'un témoin.

Témoin : 10,0 cm³ d'eau distillée, 50,0 cm³ d'une solution de diiode environ 0,05 mol.l⁻¹, solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10 % goutte à goutte jusqu'à coloration jaune clair.

Solution à doser : $V_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 de concentration C_0 en formol, 50,0 cm³ de la même solution de diiode que pour le témoin, solution aqueuse d'hydroxyde sodium à 10 % goutte à goutte jusqu'à obtention de la même coloration jaune clair que pour le témoin.

Boucher les deux erlenmeyers et agiter en faisant bien attention de ne pas mouiller le bouchon. Laisser reposer 10 min à l'obscurité en agitant de temps à autre. Ajouter ensuite dans les deux erlenmeyers de l'acide sulfurique à 1/10 jusqu'à ce que la couleur n'évolue plus (le diiode libéré colore les solutions en brun).

IV.3. Dosage :

Remplir la burette avec la solution de thiosulfate de sodium et effectuer successivement les deux dosages. Le virage sera repéré de la façon suivante : verser le thiosulfate jusqu'à décoloration presque complète. Ajouter alors de l'acide pour s'assurer que tout le diiode en excès a bien été libéré. Verser ensuite à nouveau du thiosulfate jusqu'à décoloration presque complète. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon afin de repérer la fin du dosage (l'empois d'amidon est bleu en présence d'iode). Noter V_S le volume versé pour la solution à doser et V_T pour le témoin.

IV.4. Mise en évidence de la fonction aldéhyde :

Proposer deux tests au choix (sur les trois que vous devez connaître) et les réaliser en tube à essais. Cette partie de la manipulation pourra être effectuée au moment de votre choix. Le test sera effectué avec la solution commerciale de formol.

IV.5. Annexe

Liste du matériel :

Propipette	2 erlenmeyers de 250 cm ³
1 burette de 50 cm ³	1 agitateur magnétique et son barreau aimanté
1 fiole jaugée de 100 cm ³	1 pipette bâton de 10 cm ³
Pipettes jaugées de 20, 25 ou 50 cm ³	1 éprouvette graduée de 50 ou 100 cm ³
Tubes à essais	2 verres à pied
Pipettes simples.	

Liste des produits :

Eau distillée	Solution commerciale de formol à 30 %
Solution d'iode environ 0,05 mol.l ⁻¹	Solution de soude à 10 %
Solution d'acide sulfurique à 10 %	Solution de thiosulfate de concentration C

Empois d'amidon
Réactif de Schiff
Solution de nitrate d'argent

Dinitro-2,4 phénylhydrazine
Liquueur de Fehling
Solution d'ammoniac.

V — RÉSULTATS ET COMMENTAIRES :

- $V_S = 40,5 \text{ cm}^3$ $V_T = 49,1 \text{ cm}^3$
 $C_o = 0,043 \text{ mol.l}^{-1}$
 $C \text{ (initiale)} = 10,75 \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui correspond à la solution commerciale utilisée qui est à 30 % ($d = 1,85$).
- Dans les tests, on observe l'apparition d'un miroir de cuivre lors de la réduction de la liqueur de Fehling (Cu II) par le formol, qui est un très bon réducteur ici.
L'expérience avec la 2,4 DNPH est délicate ici, en raison d'une solubilisation du dérivé obtenu dans l'eau de la solution commerciale utilisée de formol
On peut aussi utiliser le réactif de Schiff ou celui de Tollens (miroir d'argent)..
- Pour des ajouts V_S et V_T plus petits (20 à 25 cm^3), on peut diminuer l'excès d'iode, en n'ajoutant que 20 cm^3 de la solution d'iode, au lieu des 50 cm^3 énoncés.

CINQUIEME PARTIE

SYNTHESE DE L'ACIDE BENZOIQUE (protocole)

I — DOCUMENTATION

I.1. Référence :

Créteil, 1985.

I.2. Index thématique :

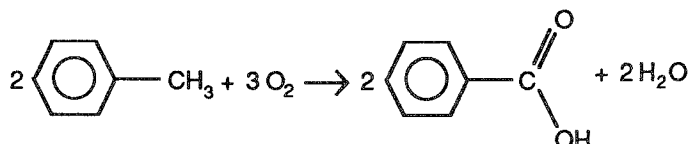
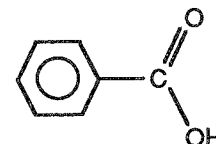
Synthèse organique.

I.3. Utilisation

Très bon contrôle de protocole opératoire en chimie organique pour terminale F6.

II — BUT DE LA MANIPULATION :

L'acide benzoïque, est un produit organique important. Il sert d'intermédiaire pour la fabrication du phénol, de divers colorants et arômes. Dans l'industrie agro-alimentaire, on l'utilise comme conservateur des aliments. Industriellement, on l'obtient à partir du toluène, qui peut être oxydé par l'oxygène de l'air, selon :



On fabrique ainsi, dans le monde, environ 250 000 tonnes d'acide benzoïque par an. Au laboratoire, on utilise d'autres oxydants que l'oxygène de l'air. Le permanganate en milieu basique convient très bien.

III — MODE OPÉRATOIRE :

Pour répondre aux questions posées, les données suivantes relevées dans des tables de constantes, pourront être utiles :

- Permanganate de potassium : cristaux violets ; formule KMnO_4 ; $M = 158,04 \text{ g/mol}$.
- Dioxyde de manganèse : cristaux noirs ; formule MnO_2 ; $M = 86,94 \text{ g/mol}$.
- Toluène : liquide incolore ; formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; $M = 92,14 \text{ g/mol}$; bout à 111°C sous pression atmosphérique normale ; masse volumique : 867 kg/m^3 .

— Acide benzoïque : solide blanc ; formule C_6H_5COOH ; $M = 122,12 \text{ g/mol}$; fond à $122^\circ C$; $pK_a = 4,2$ à $25^\circ C$; solubilité dans l'eau pure : faible (environ 2 g par litre).

Dans un ballon rodé, introduire 80 cm^3 d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 % (50 g de permanganate de potassium dans 1 l de solution).

Quel est le nombre de moles de permanganate ainsi introduit ?

0,35 mole.

Avec quel instrument prélève-t-on 80 cm^3 de solution ?

Éprouvette à pied.

Ajouter 1 cm^3 de toluène. Comment réaliser cette opération ?

Pipette graduée (avec précision).

Quel est le nombre de moles de toluène ainsi introduit ?

10^{-2} moles (0,867 g).

Ajouter 1 cm^3 de soude à 10 %. Adapter un réfrigérant sur le ballon. Chauffer à reflux jusqu'à la disparition de la couleur violette. Il apparaît dans le ballon un précipité noir. A quoi sert le réfrigérant ?

Éviter la vaporisation du toluène.

Pourquoi la couleur violette disparaît-elle ?

MnO_4^- disparaît, par oxydation de l'eau en O_2 .

Quel est le précipité noir apparu ?

MnO_2 : dioxyde de manganèse.

Pourquoi doit-on chauffer ?

Pour augmenter la vitesse de réaction.

Refroidir le mélange. Filtrer. A quoi sert la filtration ?

A éliminer MnO_2 .

Vérifier que le liquide homogène recueilli (filtrat) est basique. Comment effectueriez-vous cette vérification ?

Papier pH.

Sous quelle forme se trouve l'acide benzoïque dans le filtrat ?

Benzoate : $C_6H_5COO^-$.

Acidifier le filtrat par addition prudente d'acide sulfurique concentré. On voit apparaître alors un précipité blanc. Pourquoi parle-t-on d'addition "prudente" ?

Réaction de dissolution exothermique.

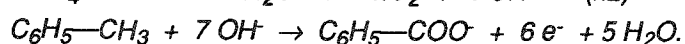
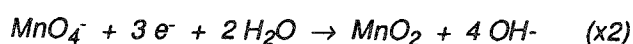
Quelle est la nature du précipité blanc formé ?

Acide benzoïque.

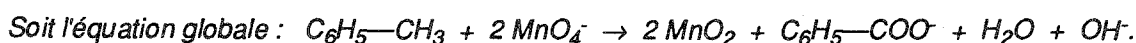
Pourquoi ce précipité n'apparaît-il qu'en milieu acide ?

$C_6H_5COOH \downarrow$ et $C_6H_5COO^-$ est soluble, dans l'eau.

On récupère le précipité par filtration. On le sèche. On a obtenu 1,03 g d'un solide blanc dont la température de fusion est $121^\circ C \pm 1^\circ C$. Écrire les demi-équations redox des couples redox qui interviennent dans cette synthèse en faisant intervenir les espèces réellement présentes dans le milieu (ainsi OH^- et non H_3O^+)



Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du toluène par le permanganate en milieu basique.



Calculer le rendement de la réaction en acide benzoïque en évaluant la quantité maximale théorique d'acide benzoïque qu'on aurait pu obtenir d'après les quantités initiales de réactifs.

Il faut calculer le rendement par rapport au toluène (réactif en défaut).

Comment pourrait-on s'y prendre pour évaluer expérimentalement le pKa de l'acide benzoïque ?

Dosage acido-basique.

Le permanganate est souvent utilisé comme oxydant dans les dosages volumétriques ; il est alors utilisé exclusivement en milieu acide. Quel est dans ce cas le produit de réduction du permanganate ?

Mn²⁺.

Pourquoi est-il plus intéressant d'opérer en milieu acide pour ces dosages ?

Décoloration, auto-indicateur.

CHAPITRE XIII

THEME PORTANT SUR LA CHIMIE INDUSTRIELLE ET APPLIQUEE

On trouvera ici :

- Le pétrole et les carburants.
- Le méthane.
- Les engrais.
- L'électrochimie et la corrosion
- Les savons et les détergents.
- L'eau oxygénée.
- Les matières plastiques.

AVANT-PROPOS

ÉCONOMIE

RENSEIGNEMENTS STATISTIQUES SUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES FRANÇAISES
(1988)

Main d'oeuvre :	266 000 personnes
Chiffre d'affaires :	317 milliards de francs
Investissements productifs :	17 milliards de francs
Exportations :	131 milliards de francs
Importations :	108 milliards de francs

PRODUCTIONS (en millions de tonnes)

Acide sulfurique :	4,0
Ammoniac :	2,2
Chlore :	2,2
Soude caustique :	1,5
Acide chlorhydrique :	0,7
Engrais :	6,1
Ethylène :	2,4
Propylène :	1,5
Benzène :	0,7
Matières plastiques :	4,1 dont polyéthylènes : 1,2 PVC : 1,0 polypropylène : 0,6 polystyrène : 0,4
Caoutchouc synthétiques	0,6
Détergents	1,2
Colles	0,4
Peintures et vernis	0,7

Source : Union des Industries chimiques

PREMIERE PARTIE

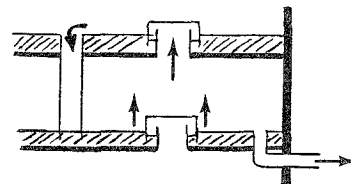
PÉTROLE ET CARBURANTS

I — DISTILLATION

Le pétrole et le gaz naturel sont les principales sources d'énergie. Le pétrole s'est formé, il y a des millions d'années, dans des couches sédimentaires, par décomposition de micro-organismes animaux et végétaux à l'abri de l'air.

- 1 Expliquer le principe de la distillation fractionnée à l'aide d'un schéma.

La colonne à distiller est constituée d'un empilement de plateaux. Chacun d'eux communique avec ses deux voisins vers le haut par un barbotage, et vers le bas par un trop plein. Le produit à distiller est alimenté en continu et chauffé. Il émet des vapeurs qui atteignent le premier plateau en subissant un certain refroidissement ; les vapeurs les plus lourdes, c'est-à-dire les moins volatiles, s'y condensent, mais les plus légères s'élèvent vers le second plateau et ainsi de suite. Chaque

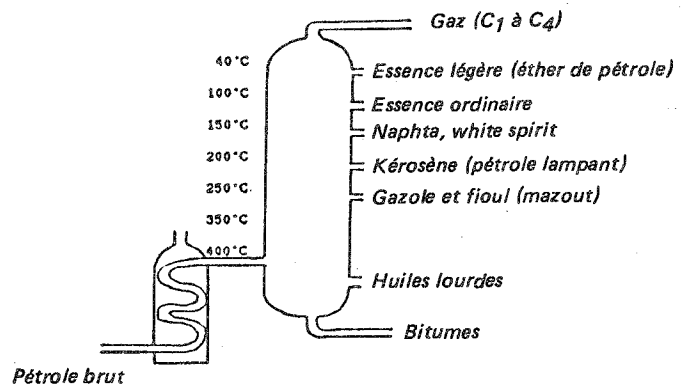


plateau est maintenu à température constante et condense des produits d'autant plus volatils qu'il est plus élevé et donc moins chaud. Les trop pleins évitent l'engorgement de l'appareil. Au niveau de certains plateaux choisis en fonction de leur température, des surverses permettent de recueillir en continu les produits recherchés.

- 2 Décrire la distillation du pétrole à l'aide d'un schéma de principe de la colonne
- 3 En pratique, la majeure partie de la fraction la plus légère (gaz, essence légère) est extraite par une première colonne alimentée en brut chauffé à 200°C. Pourquoi est-on amené à effectuer une distillation sous pression réduite pour séparer certains constituants du pétrole ?

On ne peut pas chauffer le pétrole à plus de 400°C sans risquer de dégrader certaines molécules. En opérant sous pression très réduite, ce qui abaisse les températures

d'ébullition, on peut séparer les fractions les plus lourdes issues du bas de la colonne dite "atmosphérique" (c'est à dire opérant sous pression atmosphérique). On en retire ainsi du gazole, du fioul et des graisses.



Références : Besançon, Clermont-Ferrand, Lyon, Rennes, 1985.

II — CRAQUAGE - REFORMAGE

Les produits pétroliers sont essentiellement utilisés comme combustibles (environ 60%) et carburants (environ 27 %), mais aussi comme lubrifiants, liants routiers et matières premières de la pétrochimie. Les produits directs de la distillation ne sont plus adaptés, ni en qualité, ni en quantité, à ces marchés. Il faut donc les améliorer et pour cela leur faire subir de multiples traitements physico-chimiques dont font partie le craquage et le reformage.

- 1 Qu'est-ce que le craquage thermique ?

Le craquage thermique consiste à porter la coupe pétrolière considérée à haute température (450 à 800°C). On casse ainsi des liaisons C—C et C—H et on obtient des produits plus légers. Le craquage thermique sert à diminuer la viscosité de fractions très lourdes ; conduit en présence de vapeur d'eau (vapo-craquage), il sert à produire des alcène légers (éthylène, propylène etc) destinés à la pétrochimie.

- 2 Quel est le rôle de la vapeur d'eau dans l'opération de vapocraquage des hydrocarbures ?

La vapeur d'eau sert d'une part à véhiculer les calories nécessaires à l'opération, d'autre part à abaisser la pression partielle des hydrocarbures.

- 3 Qu'est-ce que le craquage catalytique ?

Le craquage catalytique consiste à faire passer une coupe pétrolière à environ 400°C sur un catalyseur (silice, alumine et autres oxydes métalliques) pour la fragmenter. Les catalyseurs sont choisis de façon à favoriser la formation de composés ramifiés ou aromatiques présentant un haut indice d'octane et destinés à améliorer les essences de distillation.

- 4 Qu'est-ce que le réformage ?

Le réformage vise essentiellement à changer la structure des molécules, en particulier à transformer les hydrocarbures aliphatiques de coupes moyennes en aromatiques, afin d'augmenter l'indice d'octane. Ce résultat est obtenu par passage de la coupe sur catalyseur à base d'oxyde de molybdène à 500 - 550°C. L'isomérisation des alcanes légers linéaires en alcanes ramifiés à 150°C sur métaux nobles s'apparente au réformage.

Références : Lyon, 1985, Besançon, Lille, 1986, Dijon, 1988.

III — INDICE D'OCTANE

Un isomère de l'octane permet d'améliorer le rendement d'un moteur à explosion.

- 1 Quel est sa formule et son nom ?



- 2 Qu'est-ce que l'indice d'octane ? Pourquoi cherche-t-on à l'augmenter ?

Un mélange gazeux air-essence détonne spontanément quand on le comprime, la pression limite variant selon la nature des hydrocarbures. Or le rendement d'un moteur à explosion croît avec le taux de compression admissible des gaz avant explosion et on a donc intérêt à choisir des mélanges de carburants aussi peu détonnants que possible. Pour caractériser ces mélanges on se réfère d'une part à l'isooctane, très peu détonnant auquel on attribue l'indice 100, d'autre part à l'heptane normal, très détonnant, auquel on attribue l'indice 0. Par définition un carburant d'indice d'octane n détonne à la même pression qu'un mélange constitué de n parties d'isooctane et de $(100 - n)$ parties d'heptane.

- 3 Quel est en France l'indice d'octane des essences "super" et "ordinaire" ? A priori une automobile consomme-t-elle plus de super ou d'ordinaire ? Pourquoi ?

Indice de l'ordinaire : 86-90 — Indice du super : 96-98.

La consommation de super est inférieure car le moteur a moins tendance à "cogner" et son rendement est meilleur.

- 4 Comment peut-on améliorer l'indice d'octane d'une essence ?

On améliore les essences d'une part en les coupant avec des hydrocarbures aliphatiques ramifiés ou aromatiques, ou plus récemment du méthyl-tertiobutyl éther (MTBE), et d'autre part en les additionnant d'antidétonnants comme le tétraéthyl-plomb.

Références : Toulouse, 1986 — Rennes, 1987 — Dijon, Pau, Rouen, 1988.

III — POTS D'ÉCHAPPEMENT CATALYTIQUES

En 1970 une étude a montré que les véhicules américains rejetaient par mille parcouru, environ 90 g de monoxyde de carbone et 9 g d'hydrocarbure. L'emploi de pots catalytiques permet de ramener ces valeurs respectivement à 3,4 g et 0,41 g.

- 1 Quels sont les produits de combustion normaux de l'essence dans les moteurs à explosion ?

CO₂ et H₂O.

- 2 Quels sont les principaux composés toxiques qui se dégagent en plus des gaz précédents ?

Monoxyde de carbone, oxydes d'azote, composés du plomb.

- 3 Quel est l'élément actif des "pots catalytiques" et à quoi sert-il ?

Les pots d'échappement catalytiques contiennent du platine qui catalyse l'oxydation du CO en CO₂ et des hydrocarbures en CO₂ et H₂O.

- 4 Quel type particulier de carburant doit-on utiliser avec les automobiles équipées d'un pot catalytique ? Pourquoi ?

Il faut utiliser de l'essence sans plomb car ce dernier empoisonne le catalyseur.

- 5 Pourquoi les gaz d'échappement doivent-ils renfermer de l'oxygène avant de traverser le pot catalytique ?

Pour pouvoir oxyder le monoxyde de carbone et les hydrocarbures.

Références : Reims, Toulouse, 1986 — Pau, Rouen, Concours national, 1988.

IV — ANALYSE

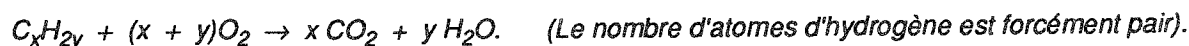
- 1 Un mélange d'hydrocarbures issus du pétrole, analysé par chromatographie en phase gazeuse, est caractérisé par un chromatogramme constitué de 5 pics d'égales surfaces. Que penser du nombre de constituants et de la composition de ce mélange ?

Le mélange renferme 5 constituants en quantités égales.

- 2 La densité de vapeur est la même ($d = 3,0 \pm 0,1$) pour chacun des 5 constituants ? Qu'en conclure ?

Les 5 constituants ont la même masse molaire : $87 \pm 3 \text{ g mol}^{-1}$.

- 3 La combustion de 200 mg du mélange en présence d'un excès de dioxygène conduit à 614 mg de dioxyde de carbone et 293 mg d'eau. Ecrire la réaction



En déduire la formule brute des constituants du mélange

200 mg de mélange renferment : $0,200/(87 \pm 3) = (230 \pm 8) \cdot 10^{-5} \text{ mole d'hydrocarbures}$.

614 mg de CO_2 renferment : $0,614/44 = 1395 \cdot 10^{-5} \text{ mole de } CO_2$.

293 mg d'eau renferment : $0,293/18 = 1628 \cdot 10^{-5} \text{ mole de } H_2O$.

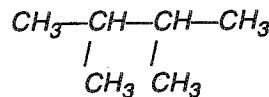
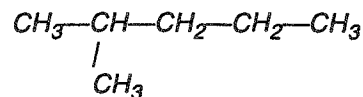
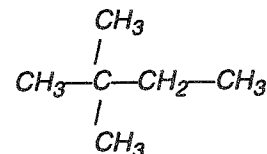
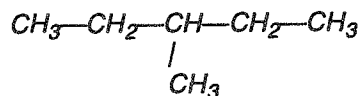
Les molécules d'hydrocarbures dégagent par combustion :

$1395/(230 \pm 8) = 6,07 \pm 0,21 \text{ moles de } CO_2$.

$1628/(230 \pm 8) = 7,08 \pm 0,24 \text{ moles de } H_2O$.

La formule brute des hydrocarbures est donc C_6H_{14} .

Ecrire leurs formules.



Référence : Rennes, 1985.

DEUXIEME PARTIE

MÉTHANE

I — APPROVISIONNEMENT ET POUVOIR CALORIFIQUE

- 1 Le terminal méthanier de Montoir-de-Bretagne a été construit par Gaz de France de 1976 à 1980. Où sont implantés les deux autres ports méthaniers : Dunkerque ? Le Havre ? Brest ? Bordeaux ? Fos ? Toulon ?

Dunkerque, Fos.

- 2 Les installations assurent :

- La réception des méthaniers et le déchargement du G.N.L.,
- Le stockage du G.N.L. dans trois réservoirs cryogéniques,
- La reprise du G.N.L. et sa regazéification, en fonction des besoins,
- L'émission du gaz sur le réseau de distribution.

Qu'appelle-t-on G.N.L. ?

Gaz naturel liquifié.

Qu'appelle-t-on "réservoir cryogénique" ?

Réservoir permettant de conserver les produits à très basse température.

- 3 Parmi les installations on trouve :

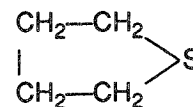
- Un poste d'odorisation par injection de THT (tétrahydrothiophène) de formule :
- Un poste d'ajustement du pouvoir calorifique du gaz émis (par injection d'azote liquide ou d'air).

Pourquoi odorise-t-on le gaz ?

Pour le rendre détectable à l'odeur et prévenir les accidents.

La molécule de THT contient l'élément soufre ; comment son nom l'indique-t-il ?

Le préfixe "thio" vient d'un mot grec qui signifie soufre.



Pourquoi doit-on vérifier impérativement, après l'injection d'air, que le taux d'oxygène dans le gaz est inférieur à une certaine valeur (0,5 %) ?

Au delà d'un certain taux d'oxygène dans le méthane on se trouverait à l'intérieur des limites d'explosibilité et, à la moindre excitation, le mélange exploserait.

4 On trouve dans le mémento statistique du port en 1985 les données suivantes :

- Capacité de stockage utile : 315 000 m³ de G.N.L.
- Nombre de bateaux reçus : 94.
- Tonnage de G.N.L. : 5,24 x 10⁶ t.
- Volume de gaz émis : 6 422 x 10⁶ m³.
- Energie émise : 77 566 x 10⁶ kWh.

Calculer le pouvoir calorifique du gaz émis (en (kJ/m³).

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \text{ MJ.}$$

$$\text{Energie émise : } 77\,566 \times 10^6 \times 3,6 = 279 \times 10^6 \text{ MJ.}$$

$$\text{Pouvoir calorifique} = \text{énergie émise par m}^3 = 279\,000 / 6\,422 = 43 \text{ MJ/m}^3.$$

Calculer la masse volumique du gaz émis (en kg/m³).

$$5\,240 / 6\,422 = 0,82 \text{ kg/m}^3.$$

Sachant que la combustion d'une mole de méthane dégage environ 890 kJ, calculer le pouvoir calorifique de ce gaz et comparez-le avec celui du G.N.L. émis.

$$0,0224 \text{ m}^3 \text{ de méthane dégage } 490 \text{ kJ.}$$

Son pouvoir calorifique est de $890 / 0,0224 = 40 \text{ MJ/m}^3$. Le G.N.L. a un pouvoir calorifique légèrement supérieur à celui du méthane car il contient un peu d'hydrocarbures supérieurs (éthane, propane).

Référence : Concours national, 1987.

II — CONVERSION EN METHANOL

Des chercheurs américains viennent d'annoncer la mise au point d'un catalyseur permettant de transformer directement, et avec un excellent rendement, le méthane contenu dans le gaz naturel en méthanol. Dans les rubriques ci-dessous, donnez les affirmations justes.

1 La conversion du méthane en méthanol est une réduction ? une isomérisation ? une oxydation ?

Une oxydation.

2 La teneur massique en carbone du méthanol est plus élevée ? égale ? plus basse que celle du méthane ?

Plus basse que celle du méthane.

3 Parmi les produits secondaires résultant d'une transformation plus poussée du méthane, on peut envisager : l'acide acétique ? l'acide formique ? l'acétone ?

L'acide formique.

4 La transformation du méthane en méthanol se fait suivant le nouveau procédé, avec un taux de conversion de 90 %. Il s'agit du rapport de pourcentage des : volume de méthanol obtenu/volume de méthane de départ ? volume de méthanol obtenu/masse de méthane de départ ? nombre de méthanol obtenu/nombre de moles de méthane de départ ?

Nombre de méthanol obtenu/nombre de moles de méthane de départ.

Référence : Concours national, 1987.

TROISIEME PARTIE

ENGRAIS

1 Quels sont les principaux éléments fertilisants apportés aux plantes par les engrais ?

L'azote, le phosphore, le potassium.

- 2 Qu'est-ce qu'un engrais simple et qu'un engrais composé ?

Un engrais simple ne renferme qu'un seul élément fertilisant, (exemples : nitrate d'ammonium, phosphate de calcium, chlorure de potassium).

Un engrais composé renferme plusieurs éléments fertilisants, soit en mélange (ex : sulfate d'ammonium + chlorure de potassium), soit associés dans un même corps (ex : nitrate de potassium).

- 3 Sur l'emballage d'un engrais on lit la mention 14—12—16. Que signifie-t-elle ?

Le premier nombre indique toujours la teneur (%) en masse d'azote élémentaire contenu, (ici 14 %). Le deuxième est toujours relatif au phosphore compté comme s'il était présent sous forme P_2O_5 (ici 12 %) et exprimé en % de masse de P_2O_5 par rapport à la masse totale d'engrais. Le troisième est relatif au potassium compté comme s'il était présent sous forme de K_2O , exprimé en pourcentage de masse de K_2O par rapport à la masse totale d'engrais (ici 16 %).

- 4 Quelle est, selon la notation traditionnelle, la teneur en éléments fertilisants des engrais suivants :

• Sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$?

$(NH_4)_2SO_4 = 132$; $N = 14$; Teneur en azote N : $(2 \times 14)/132 = 21,2 \%$.

• Nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ?

$NH_4NO_3 = 80$; Teneur en azote N : $(2 \times 14)/80 = 35 \%$.

• Hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$?

$(NH_4)_2HPO_4 = 132$; $N = 14$; $P_2O_5 = 142$.

Teneur en azote N : $(2 \times 14)/132 = 21,2 \%$; Teneur en P_2O_5 : $142/(2 \times 132) = 53,8 \%$.

• Chlorure de potassium KCl ?

$KCl = 74,5$; $K_2O = 94$; Teneur exprimée en K_2O : $94/(2 \times 74,5) = 63 \%$.

- 5 Parmi les composés azotés, lesquels sont directement assimilables par les plantes ? Comment sont assimilés les autres ?

Seuls les ions NO_3^- et NH_4^+ sont directement assimilables. Les autres composés azotés (urée, déchets organiques, nitrites etc) doivent subir une transformation, le plus souvent microbienne, qui les amène sous forme de l'un de ces deux ions.

- 6 Les nitrates sont des engrais facilement assimilables par les plantes, mais ils présentent un inconvénient majeur. Lequel ? En est-il de même des engrais phosphatés et potassiques ?

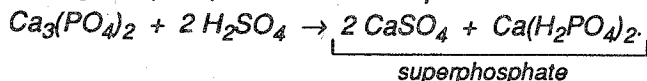
L'inconvénient des nitrates est qu'ils sont facilement "lessivés" c'est à dire entraînés par l'eau. Il n'en va pas de même des phosphates retenus par le calcium, et du potassium retenu par les acides humiques du sol.

- 7 Le phosphate "tricalcique" est-il assimilable par les plantes ? Pourquoi ?

Le phosphate tricalcique n'est pas assimilable car il n'est pas assez soluble.

- 8 Qu'appelle-t-on "superphosphates" ? Comment les obtient-on ?

Afin de solubiliser le phosphate "tricalcique", on l'attaque par l'acide sulfurique pour le transformer en un mélange de phosphate "monocalcique" et de sulfate de calcium appelé "superphosphate normal" :



Ou bien on l'attaque par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour obtenir $Ca(H_2PO_4)_2$ appelé "phosphate triple".

- 9 Quelles sont les principales matières premières des engrais ?

Azote et oxygène de l'air, hydrogène de craquage des hydrocarbures, soufre, phosphate tricalcique, sylvinite (minerai de KCl et NaCl).

Références : Lille, Lyon, 1988.

QUATRIEME PARTIE
ÉLECTROCHIMIE — CORROSION

I — FABRICATION DU ZINC

La préparation électrométallurgique du zinc consiste à électrolyser une solution légèrement acide de sulfate de zinc, avec une électrode en plomb et l'autre en zinc. Sur l'électrode en plomb il se produit l'oxydation de l'eau, et sur l'électrode en zinc, le dépôt de zinc métallique.

- 1 Ecrire les équations d'électrodes. Préciser l'anode et la cathode. Que peut-on dire du pH de la solution au cours de l'électrolyse ?

A la cathode $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} \downarrow$ et à l'anode $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+_{\text{aq}} + 4e^-$.

La solution s'acidifie au cours de l'électrolyse.

- 2 Quelle masse de zinc métallique est déposée pour une quantité d'électricité de 1 ampère-heure, en admettant que le rendement de l'électrolyse est de 90 % ? ($\text{Zn} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; charge de l'électron = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; N (Avogadro) = $6,02 \times 10^{23}$).

$1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C} = 3600 / (1,6 \times 10^{-19}) = 0,225 \times 10^{23}$ électrons.

2 électrons libèrent $[65,4 / (6,02 \times 10^{23})]$ g de zinc.

$1 \text{ Ah libère} : \frac{65,4}{6,02 \times 10^{23}} \times \frac{1}{2} \times 0,225 \times 10^{23} = 1,22 \text{ g de zinc}$

Comme le rendement est de 90 %, 1 Ah dépose 1,1 g de zinc

Référence : Bordeaux, 1985.

II — PILE A COMBUSTIBLE

Une pile à combustible fonctionne selon la réaction bilan : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

- 1 Ecrire les réactions électrochimiques qui se produisent à l'anode et à la cathode. Préciser les pôles (+) et (-) de la pile.

A l'anode (pôle -) : $4\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}-\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

A la cathode (pôle +) : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$.

- 2 Quelles propriétés doivent présenter les électrodes dans une pile à combustible ?

Les électrodes doivent être aussi peu polarisables et aussi inertes que possible aux oxydants et aux réducteurs, même à chaud.

Référence : Bordeaux, 1985.

III — CORROSION DU FER

- 1 Comment se nomme le produit de la corrosion atmosphérique du fer ? Quelle est sa nature chimique ?

La rouille est essentiellement de l'hydroxyde de fer III.

- 2 Quels sont les facteurs responsables de la rouille ?

Il faut réunir à la fois de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. Les électrolytes (embruns de NaCl par exemple) favorisent la réaction d'oxydation.

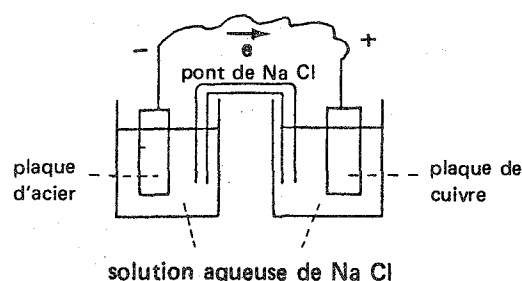
- 3 On réalise l'expérience ci-contre. Quelles sont les réactions qui se passent dans chacun des béchers ? Préciser le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur et indiquer le nom et la polarité des électrodes.

Côté fer (anode) : $3\text{OH}^- + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3e^-$.

Côté cuivre (cathode) : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$.

Les électrons se déplacent du fer vers le cuivre dans le circuit extérieur.

Références : Lyon, 1986 — Lille, 1988.



IV — ETAMAGE - GALVANISATION - NICKELAGE

- 1 On peut assurer la protection du fer et de l'acier notamment par étamage ou galvanisation. En quoi consistent ces procédés ?

L'étamage et la galvanisation consistent à tremper le fer ou l'acier soigneusement décapés respectivement dans l'étain et le zinc fondus.

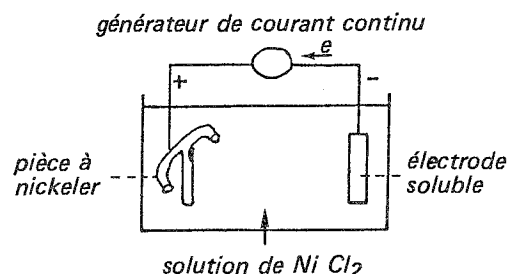
- 2 Pour nickeler une pièce, on procède à une électrolyse dite à anode soluble :

- L'anode est une plaque de nickel assez pur ;
- L'électrolyte est une solution de chlorure de nickel (II) ;
- La cathode est la pièce à nickeler.

Faire le schéma du montage et écrire les équations théoriques aux deux électrodes.

A l'anode soluble : $\text{Ni} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Ni}^{2+}$.

Sur la pièce à nickeler : $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} \downarrow$.

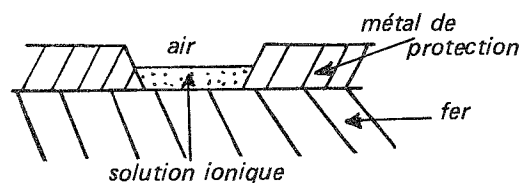


- 3 On a protégé quatre objets en fer par des revêtements respectivement de cuivre, d'étain, de nickel et de zinc. Si ces revêtements sont rayés jusqu'au fer, la protection des quatre objets contre la corrosion sera-t-elle encore assurée, connaissant les potentiels normaux d'oxydo-réduction des couples suivants ?

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : 0,34 \text{ V} ; \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : -0,44 \text{ V} ; \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : -0,23 \text{ V} ; \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} : -0,14 \text{ V} ; \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : -0,76 \text{ V}.$

Justifier à l'aide d'un schéma.

Si le fer est recouvert de cuivre, de nickel ou d'étain, en cas d'accident de ces derniers non seulement il ne sera plus protégé, mais en outre il sera attaqué par les agents atmosphériques. En effet il forme alors avec ses revêtements une pile dont il constitue l'anode, son potentiel normal d'oxydo-réduction étant inférieur aux autres (cf ci-dessus : corrosion du fer). En revanche s'il est recouvert de zinc, plus électro-positif, c'est à dire cédant plus facilement les électrons que lui, il restera protégé car il deviendra cathode (cf ci-dessous : protection cathodique).



Références : Lyon, 1987 — Lille, 1988.

V — PROTECTION CATHODIQUE

Une canalisation en fonte et une électrode en magnésium, enterrées dans le sol, sont reliées par un fil de plomb selon le schéma ci-contre. Potentiels normaux d'oxydo-réduction :

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V} ; \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ V}.$

- 1 La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion et si oui comment s'appelle ce mode de protection ?

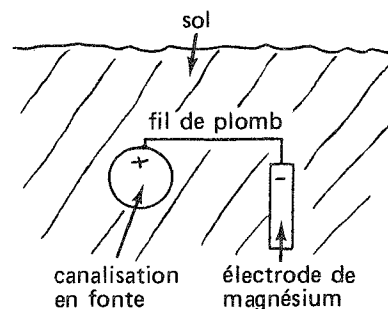
Il s'agit de la protection cathodique.

- 2 Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? De quelles réactions est-elle le siège ?

Elle joue le rôle d'anode, car le magnésium, plus électro-positif, cède plus facilement ses électrons au circuit électrique (fil de plomb) que ne le fait le fer. Elle est donc consommée préférentiellement à la canalisation selon la réaction : $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ ou, au contact des composés acides HX du sol : $\text{Mg} + 2\text{HX} \rightarrow \text{MgX}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

- 3 Quel rôle électrique joue la canalisation en fonte (supposée avoir le même comportement que le fer) ?

La fonte joue le rôle de cathode, elle reçoit par le fil de plomb les électrons qui la protègent des agressions acides selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$.



Références : Crétell, 1987 — Lille, 1988.

CINQUIEME PARTIE

SAVONS ET DÉTERGENTS

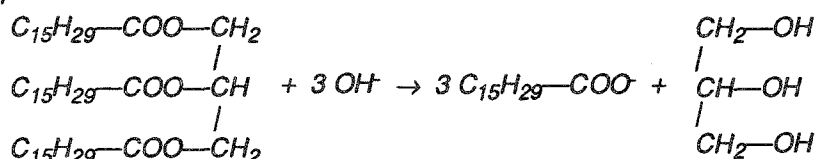
I — SAVONS

- 1 Qu'est-ce qu'un savon du point de vue chimique ? Donner sa formule générale.

Un savon est un sel d'acide gras (c'est-à-dire aliphatique insoluble dans l'eau). Au sens restreint de savon pour le nettoyage, c'est un mélange de sels de sodium ou de potassium d'acide gras naturels, saturés ou insaturés, essentiellement en C₁₆ et C₁₈ (palmitique, stéarique, oléique).

- 2 Comment fabrique-t-on les savons ?

On part d'huiles et de graisses, c'est-à-dire de triglycérides naturels (triesters d'acides gras et de propanetriol) qu'on saponifie à chaud par une solution (ou "lessive") d'hydroxyde de sodium ou de potassium.



Les savons de sodium sont ensuite "relargués" c'est à dire précipités par addition d'une solution de chlorure de sodium que les sépare de l'eau et de la glycérine (propanetriol).

- 3 Quelle est la différence entre savon dur et savon mou ?

Les savons mous (ou savons noirs) sont des savons non relargués, contenant leur glycérine. En pratique, ce sont des savons de potassium qu'on ne peut pas relarguer par le chlorure de sodium car c'est le savon de sodium qui précipiterait.

- 4 Citer deux limitations d'emploi des savons.

Les sels d'acides gras de calcium et de magnésium sont insolubles et donc les savons de sodium ou de potassium produisent des dépôts sales avec les eaux "dures".

Les savons précipitent et perdent leur pouvoir moussant en présence d'électrolytes. Ils sont donc inutilisables dans l'eau salée, l'eau de mer par exemple.

- 5 Quel est le mode d'action des savons sur les salissures grasses ?

Comme tensio-actifs abaisseurs de tension interfaciale : ils rendent mouillables les particules grasses.

Comme tensio-actifs abaisseurs de tension superficielle : ils donnent naissance à une mousse qui entraîne mécaniquement les particules mouillées.

Comme agents alcalins : ils participent à la saponification des glycérides.

Références : Clermont-Ferrand, Lille, Nancy-Metz, 1988.

II — LESSIVES MODERNES

Une lessive du commerce a la composition suivante (en % en masse) :

• Alkylbenzènesulfonate :	18,4
• Tripolyphosphate de sodium Na ₅ P ₃ O ₁₀ :	28,2
• Silicate de sodium Na ₂ SiO ₃ :	16,0
• Sulfate de sodium :	19,0
• Perborate de sodium :	8,4
• Eau :	10,0

- 1 Citer les composants de cette lessive dont le rôle est d'augmenter le pH de l'eau.

Le perborate, le silicate et le tripolyphosphate de sodium.

- 2 A quoi sert aussi le tripolyphosphate de sodium ?

Il sert à complexer les ions métalliques, calcium notamment et empêche qu'ils ne précipitent avec les acides gras libérés par la saponification des matières grasses.

- 3 A quoi sert le perborate de sodium ?

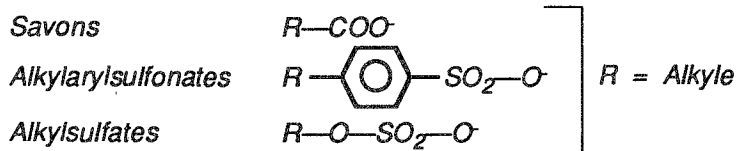
C'est un oxydant qui décolore les salissures

- 4 Quelle structure moléculaire particulière permet à un détergent d'entraîner les particules grasses ?

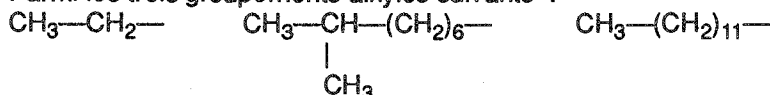
La molécule d'un détergent renferme une partie hydrophile soluble dans l'eau et une partie lipophile soluble dans les graisses. Cette molécule peut donc servir de lien entre des molécules d'eau et une molécule de produit gras qu'elle entraîne.

- 5 Qu'est-ce qu'un détergent anionique ? Donner des exemples. Justifier cette appellation d'après les formules.

Un détergent anionique est un détergent dont la partie tensio-active (c'est à dire à la fois hydrophile et lipophile) de la molécule est un anion. Exemples :



- 6 Parmi les trois groupements alkyles suivants :



lequel doit-on choisir pour que l'alkylbenzènesulfonate soit à la fois efficace et biodégradable ?

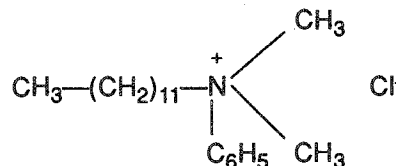
Le premier (éthyle) est trop court pour être suffisamment lipophile. Le second (isononyl) est assez long, mais il est ramifié (carbone tertiaire du groupe CH) et donc non dégradable. Le troisième (n-dodécyle) est à la fois de longueur correcte pour fournir une bonne balance hydrophile/lipophile, et linéaire pour assurer la biodégradabilité.

- 7 Quel intérêt présentent les détergents anioniques de synthèse (alkylarylsulfonates et alkylsulfates) par rapport aux savons ?

Leurs sels de calcium sont solubles et leur action n'est pas gênée par la présence d'électrolytes. Ils sont donc utilisables dans toutes les eaux, mêmes dures ou salées.

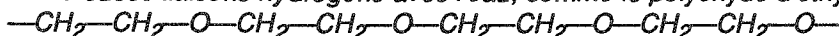
- 8 A quelle classe appartient le détergent ci-contre :

C'est un détergent cationique à base d'ammonium quaternaire. En effet, c'est bien le cation qui est tensio-actif grâce à son groupement alkyle lipophile et son atome d'azote ionisé hydrophile.

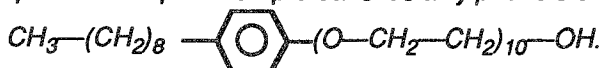


- 9 Qu'est-ce qu'un détergent non-ionique ?

C'est un détergent dont la partie hydrophile n'est pas un ion, mais une chaîne susceptible de donner de nombreuses liaisons hydrogène avec l'eau, comme le polyoxyde d'éthylène :



qu'on trouve par exemple dans les alkylphénols oxyéthylés, tel le N.P.10 :



Références : Clermont-Ferrand, Lille, Nancy-Metz, 1988.

SIXIEME PARTIE L'EAU OXYGÉNÉE

Cette partie comporte :

- le dosage de l'eau oxygénée au moyen d'un oxydant,
- le dosage de l'eau oxygénée au moyen d'un réducteur,
- l'étude d'une cinétique de réaction.

I — DONNÉES RELATIVES À L'EAU OXYGÉNÉE

I.1. Le peroxyde d'hydrogène

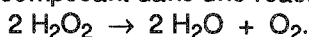
Le peroxyde d'hydrogène, ou "eau oxygénée" (c'est le nom courant de sa solution dans l'eau), est à la fois un oxydant et un réducteur.

Il possède :

- des propriétés oxydantes : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,77 \text{ V à pH} = 0$.
- des propriétés réductrices : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E^\circ = 0,68 \text{ V à pH} = 0$.

I.2. Conservation

Aussi, il réagit sur lui-même en présence de corps poreux, de différents catalyseurs, de la fibrine du sang, se décomposant dans une réaction de dismutation avec dégagement de dioxygène :



La réaction est accélérée par une élévation de température. De nature radicalaire, elle est déclenchée par une exposition aux rayons ultra-violet.

Les solutions pharmaceutiques sont additionnées d'un conservateur (pouvant fausser les dosages).

I.3. "Volume" d'une eau oxygénée

C'est le volume de dioxygène, exprimé en litre et mesuré dans les conditions normales de température et de pression, pouvant être dégagé par un litre d'eau oxygénée d'après la réaction de dismutation ci-dessus.

I.4. Autres couples oxydo-réducteurs rencontrés

- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,51 \text{ V à pH} = 0$
- $\text{I}_{2\text{aq}} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ $E^\circ = 0,54 \text{ V}$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $E^\circ = 0,09 \text{ V}$.

II — DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

II.1. Références :

Clermont-Ferrand, 1985 — Nantes, 1985.

II.2. Index thématique :

Dosage d'oxydo-réduction, classe de Première.

II.3. Utilisation :

Peut servir de contrôle, en protocole ou en manipulation.

II.4. Matériel et produits :

- Verrerie classique des dosages d'oxydo-réduction (en particulier : erlenmeyers de 250 cm³, burette, pipette de 10 cm³), agitateur magnétique.
- Solutions de permanganate de potassium 0,02 mol.l⁻¹, d'eau oxygénée sensiblement 0,05 mol.l⁻¹, d'acide sulfurique sensiblement 1 mol.l⁻¹.

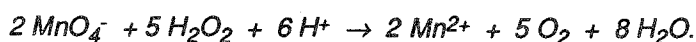
II.5. Protocole

On dose par une solution de permanganate de potassium de concentration 0,02 mol.l⁻¹ (placée dans la burette) 10 cm³ d'une solution diluée d'eau oxygénée en milieu acide (placés dans l'erlenmeyer) : soit V cm³ le volume de la solution de KMnO₄ versé jusqu'à l'équivalence.

- 1 Qu'est-ce qui indique cette équivalence ?

Coloration persistante due au permanganate.

- 2 Écrire l'équation de réaction intervenant dans le dosage.



- 3 Calculer, en fonction du volume V cm³ de la solution de KMnO₄ 0,02 mol.l⁻¹ versé, le nombre n de millimoles de H₂O₂ contenu dans 10 cm³ de solution, la concentration c de la solution exprimée en mol.l⁻¹ et le volume v d'oxygène dégagé par dismutation de 1 litre de solution.

$n = 0,050 \text{ V}$; $c = 0,10 \text{ n} = 0,0050 \text{ V}$; $v = 11,2 \text{ c}$ (en litres, dans les conditions normales de température et de pression).

II.6. Manipulation

1 MODE OPÉRATOIRE

Prendre 10 cm^3 de la solution d'eau oxygénée (avec une pipette et une propipette), les placer dans un erlenmeyer de 200 cm^3 en ajoutant 100 cm^3 d'eau distillée et 20 cm^3 de la solution d'acide sulfurique. Verser la solution de KMnO_4 placée dans la burette ; soit $V \text{ cm}^3$ le volume nécessaire pour que la coloration persiste. Faire au moins trois essais.

2 RÉSULTATS

- Volume versé : $V (\text{cm}^3) =$
- Nombre de millimoles de H_2O_2 contenu dans 10 cm^3 de solution d'eau oxygénée : $n = 0,050 \text{ V}$.
- Concentration de la solution de H_2O_2 : $c (\text{mol.l}^{-1}) = 0,10 \text{ n} =$
- Volume d'oxygène dégagé par dismutation de 1 litre de solution : $v (\text{litres}) = 11,2 \text{ c} =$.

III — DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR L'IODURE DE POTASSIUM

III.1. Référence :

Versailles, 1985.

III.2. Index thématique :

Dosage d'oxydo-réduction : classe de Première.

III.3. Intérêt :

Introduction d'un dosage indirect. Beaucoup d'initiative laissée à l'élève pour le compte rendu.

III.4. Matériel et produits :

- Verrerie classique pour les dosages, agitateur magnétique.
- Solutions d'iodure de potassium KI à 10 % en masse, d'acide sulfurique H_2SO_4 1 mol.l^{-1} , de molybdate d'ammonium à 1 % en masse, de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, d'eau oxygénée.

III.5. Principe

Dans un premier temps, le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée est réduit par l'iodure en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium comme catalyseur.

Dans un deuxième temps, on titre l'iode formé par le thiosulfate en présence d'empois d'amidon.

III.6. Manipulation

1 PRISE D'ESSAI

Diluer dix fois l'eau oxygénée commerciale fournie. Dans le bécher, introduire :

- 10 cm^3 de la solution diluée à doser,
- environ 7 cm^3 de H_2SO_4 à 1 mol.l^{-1} ,
- environ 7 cm^3 de KI à 10 %,
- environ 10 cm^3 de molybdate à 1 %.

Agiter, puis laisser reposer cinq minutes.

2 DOSAGE

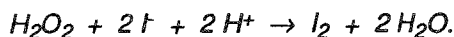
Ajouter 5 gouttes d'empois d'amidon. Titrer par la solution de thiosulfate jusqu'à disparition de la coloration

III.7. Questions sur le protocole opératoire

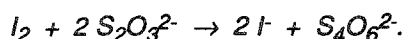
- 1 Si le fabricant indique que la solution est à "10 volumes", combien devra-t-elle dégager de moles de dioxygène par litre de solution dans les conditions $T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$. ? Combien contient-elle de peroxyde d'hydrogène en mole/litre ?

$$n(\text{O}_2) = 0,446 \text{ mol.l}^{-1} ; n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 n(\text{O}_2).$$

- 2 Écrire la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène par l'iodure de potassium.



- 3 Écrire la réaction de dosage de l'iode par le thiosulfate, sachant que celui-ci s'oxyde en tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.



- 4 Justifier la dilution de l'eau oxygénée.

Ajustage des concentrations.

- 5 Justifier l'ajout de l'acide sulfurique.

Nécessité d'un milieu acide.

- 6 Préciser le rôle de l'empois d'amidon.

Indicateur de fin de réaction.

- 7 Préciser quelques usages de l'eau oxygénée.

Oxydant industriel, décolorant, usages pharmaceutiques.

III.8. Résultat et calculs

- 1 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE L'EAU OXYGÉNÉE COMMERCIALE.

Détermination de "son volume".

- 2 COMPTE RENDU

Il sera rédigé un compte rendu personnalisé, dans lequel on pourra préciser, par exemple, les points suivants :

- Notes et observations au cours de la manipulation,
- Définition du problème,
- Calculs justifiés de la concentration c_i en H_2O_2 de la solution commerciale,
- Présentation structurée des résultats,
- Conclusion.

On utilisera les symboles suivants :

- V_0 : volume d'eau oxygénée introduite dans le bécher ;
- c_0 : concentration de la solution diluée en fiole jaugée ;
- c_i : concentration initiale de la solution commerciale ;
- V_1 : volume de thiosulfate versé à l'équivalence ;
- c_1 : concentration de la solution de thiosulfate ;
- τ : "volume" de la solution commerciale.

III.9. Commentaires

La méthode est applicable à toutes les solutions autres que les solutions pharmaceutiques, celles-ci étant additionnées d'un conservateur qui peut fausser le résultat.

IV — ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES IONS IODURE

IV.1. Référence :

Clermont-Ferrand, 1985.

IV.2. Index thématique :

Cinétique chimique, classes Terminales.

IV.3. Utilisation :

Attention : La notion d'ordre n'est pas au programme des classes Terminales ; les résultats obtenus ne doivent pas être mémorisés.

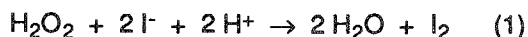
IV.4. Matériel et produits :

- Verrerie classique des dosages d'oxydo-réduction (en particulier : erlenmeyers de 200 cm³, burette, pipette de 10 cm³), agitateur magnétique, balance, chronomètre.
- Solutions d'eau oxygénée de concentration connue (sensiblement 0,05 mol.l⁻¹), de thiosulfate de

concentration $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$, d'acide sulfurique sensiblement 1 mol.l^{-1} ; empois d'amidon, iodure de potassium solide.

IV.5. Principe

La réaction



est une réaction lente. On veut étudier expérimentalement la vitesse de cette réaction en déterminant les quantités successives de diiode formé au cours du temps. Plus précisément, on souhaite étudier l'influence de la concentration en H_2O_2 sur cette vitesse.

Pour cela, on maintiendra sensiblement constants, au cours du temps, la température, le volume, la concentration en I^- et la concentration en H^+ .

En particulier, le diiode formé est dosé en versant $p \text{ cm}^3$ d'une solution de thiosulfate (de concentration connue) qui, de façon pratiquement instantanée, ramène par réduction le diiode à l'état de I^- selon la réaction :



Ainsi, I^- disparu par (1) réapparaît par (2) en quantité égale ; comme le volume reste pratiquement constant, on peut considérer que la concentration en I^- reste constante au cours de l'expérience.

IV.6. Mode opératoire

Peser 3 dg d'iodure de potassium, les placer dans un erlenmeyer de 200 m^3 ; verser 100 cm^3 d'eau distillée et 20 cm^3 de la solution d'acide sulfurique 1 mol.l^{-1} ; agiter pour dissoudre complètement l'iodure ; verser 1 cm^3 d'empois d'amidon et 1 cm^3 de thiosulfate $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ placé dans la burette.

A $t = 0$, verser 10 cm^3 de la solution d'eau oxygénée de concentration c (exprimée en mol.l^{-1}) et déclencher le chronomètre. Agiter.

Noter t_1 , le temps d'apparition de la couleur bleue (qui correspond à $p = 1$) et verser immédiatement à nouveau 1 cm^3 de thiosulfate (sans arrêter le chronomètre).

Noter le temps t_2 lorsque la couleur bleue réapparaît (alors $p = 2$) ; verser à nouveau 1 cm^3 de thiosulfate, noter t_3 (alors $p = 3$),... continuer autant que possible.

IV.7. Protocole

- 1 Quelle condition doit-on avoir sur p pour que l'on puisse considérer que le volume reste constant ?

p doit être petit devant 130.

- 2 Soit n_0 le nombre de millimoles de H_2O_2 contenu dans le mélange réactionnel à l'instant 0. Exprimer n_0 en fonction de c . Calculer n_0 si $c = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

$n_0 = 10 c$; $n_0 = 0,5 \text{ millimole}$.

- 3 Sachant que la masse molaire moléculaire de KI est égale à 166 g.mol^{-1} et que 10 cm^3 de la solution de H_2O_2 contiennent n_0 millimoles de H_2O_2 , calculer la masse minimale en g de KI à placer en présence de 10 cm^3 de solution de H_2O_2 en fonction de n_0 pour que I^- soit initialement en excès. Ceci est-il réalisé dans le mode opératoire si $c = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$?

$m = 0,332 n_0$; $m = 0,166 < 0,3 \text{ g}$ introduits.

- 4 Calculer le nombre d'ions H^+ présents dans la solution à l'instant $t = 0$. Si $c = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, l'hypothèse $n(\text{H}^+) = \text{cte}$ pourra-t-elle être considérée comme valable ?

$n(\text{H}^+) = 40 \text{ millimoles}$ à $t = 0$ En fin de réaction $n(\text{H}^+) = 39 \text{ millimoles}$; le volume étant sensiblement constant, on pourra considérer que l'hypothèse est valable.

- 5 Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Expliquer ce que l'on mesure à l'instant t_1 . Montrer que le nombre de millimoles de H_2O_2 restant vaut : $n_1 = n_0 - 1/20$.

L'apparition de la couleur bleue montre que le diiode apparaît, c'est-à-dire que le dixième de millimole $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ contenu dans le cm^3 de la solution de thiosulfate versé a réagi d'après la réaction (2) avec $1/20$ millimole I_2 provenant de la disparition de $1/20$ millimole H_2O_2 d'après la réaction (1). Donc, à l'instant t_1 , $n_1 = n_0 - p/20$.

- 6 Montrer que, de même, à l'instant t , où, après avoir versé $p \text{ cm}^3$ de thiosulfate, la couleur bleue réapparaît, le nombre n de millimoles de H_2O_2 restant vaut : $n = n_0 - p/20$.

Raisonnement identique ; on a versé $n/10$ millimoles $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui ont réagi, suivant (2), avec $n/20$ millimoles I_2 provenant suivant (1) de la disparition de $p/20$ millimoles H_2O_2 .

- 7 Quelle est, en fonction de n_0 la limite supérieure de p dans cette expérience ?

$$p = 20 n_0 ; \text{ si } c = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}, p = 10.$$

IV.8. Résultats

- 1 Dresser le tableau

Volume $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = p \text{ cm}^3$	0	1	2	3	4	...
$t \text{ en s}$	0	t_1	t_2	t_3	t_4	...
$20 n_0 - p$						
$\ln(20 n_0 - p)$						
$(\ln(20 n_0 - p))$ désigne le logarithme népérien de $(20 n_0 - p)$.						

- 2 Tracer la courbe $p = f(t)$; quelle est l'allure de cette courbe ? Conclusion ?
 3 Tracer la courbe $\ln(20 n_0 - p)$ en fonction du temps. Quelle est l'allure de cette courbe ?

Échelle : temps 1 cm pour 100 s
 ln 10 cm pour 1 unité.

IV.9. Interprétation des résultats

Seule a varié, au cours du temps, la concentration en H_2O_2 ; posons $(\text{H}_2\text{O}_2) = C = f(t)$. On cherche à vérifier la loi de vitesse : $v = k(\text{H}_2\text{O}_2)$ (k constante de vitesse dépendant de la température). Cette loi conduit à : $-dC/dt = kC$ ou $-dC/C = kdt$.

En intégrant cette équation, on obtient la relation : $\ln(C) = \ln(C_0) - kt$ ou $\ln(C/C_0) = -kt$.

Soit n_0 le nombre de millimoles de H_2O_2 contenu dans le mélange réactionnel à l'instant 0 ; soit n le nombre de millimoles de H_2O_2 restant dans ce volume à l'instant t . Le volume étant considéré comme constant, on a : $C/C_0 = n/n_0$. On a établi que $n = n_0 - p/20$, d'où $C/C_0 = (20 n_0 - p)/(20 n_0)$. Si la loi de vitesse est vérifiée, on doit donc avoir : $\ln(20 n_0 - p) = \ln(20 n_0) - kt$. La courbe $\ln(20 n_0 - p)$ en fonction du temps sera alors une droite.

- 1 Les résultats expérimentaux obtenus confirment-ils cette hypothèse ?
 2 Si oui, en déduire k ; préciser l'unité.
 3 Soit T le temps de demi-réaction, celui pour lequel la moitié du produit initial a disparu (alors $C = C_0/2$). Exprimer T en fonction de k . Calculer T .

$$T = \ln 2/k = 0,69/k.$$

- 4 Peut-on vérifier cette valeur de T en utilisant la courbe $p = f(t)$?

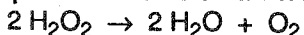
C'est le temps pour lequel $p = 20 n_0$ (si $c = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$, c'est le temps t_g).

IV.10. Commentaires

Ne pas oublier que la température influe d'une manière importante sur la vitesse de réaction : les valeurs obtenues pour k dépendant beaucoup de la température.

c doit être déterminé préalablement, par exemple par un dosage à l'aide du permanganate (voir II).

On peut aussi étudier la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée :



catalysée par le dioxyde de manganèse MnO_2 . La quantité d'eau oxygénée restant à l'instant t est dosée par le permanganate (voir 2).

SEPTIEME PARTIE

LES MATIERES PLASTIQUES

I — PROBLEMES GÉNÉRAUX

I.1. Le chant du styrène de Raymond Queneau

(commentaire pour un court métrage d'Alain Resnais)

O temps suspends ton bol ! ô matière plastique
D'où viens-tu ? Qui es-tu ? Et qu'est-ce qui explique
Tes rares qualités ? De quoi es-tu donc faite ?
Quelle est ton origine ?

...En partant d'un objet

Retrouvons ses aïeux : qu'à l'envers se déroule
Son histoire exemplaire. Voici d'abord le moule.
Incluant la matrice, être mystérieux
Il engendre le bol ou bien... tout ce qu'on veut.
Mais le moule est lui-même inclus dans une presse
Qui injecte la pâte et conforme la pièce,
Et qui présente donc le très grand avantage
D'avoir l'objet fini sans autre façonnage.
Le moule coûte cher, c'est un inconvénient,
Mais il peut resservir sur d'autres continents.

Le formage sous vide est une autre façon
D'obtenir des objets par simple aspiration.
A l'étape antérieure, adroitement rangé,
Le matériau tiédi est en plaques extrudé.

Pour entrer dans la buse il fallait le piston
Et le manchon chauffant ou le chauffant manchon
Auquel on fournissait. Quoi ? Le polystyrène,
Vivace et turbulent, qui se hâte et s'égrenne.
Et l'essaim granulé sur le tamis vibrant
Fourmillait, tout heureux d'un si beau colorant !

Avant d'être granule on avait été jonc,
Joncs de toutes couleurs, teintes, nuances, tons.
Ces joncs avaient été, suivant une filière,
Un boudin que sans fin une vis agglomère,
Ce qui donnait lieu à l'agglutination
Des perles colorées de toutes les façons,
Et colorées comment ? Là devient homogène
Le pigment qu'on mélange du polystyrène.

Mais avant il fallut que le produit séchât
Et rotativement le produit trébuchât.
C'est alors que naquit notre polystyrène,
Polymère produit du plus simple styrène.

Polymérisation, ce mot chacun le sait
Désigne l'obtention d'un complexe élevé
De poids moléculaire. Mais dans un autoclave,
Machine élémentaire à la panse concave,
Les molécules donc, s'accrochant, se liant,

En perles se formaient. Oui, mais auparavant
Le styrène n'était qu'un liquide incolore,
Quelque peu explosif, et non pas inodore,
Et, regardez-le bien, c'est la seule occasion
Pour vous d'apercevoir le liquide en question.

Le styrène est produit en grande quantité
A partir de l'éthylbenzène surchauffé.
Faut un catalyseur, comme cela se nomme,
D'oxyde ou bien de zinc, ou bien de magnésium.

Le styrène autrefois s'extrayait du benjoin
Provenant du styrax, arbuste indonésien.

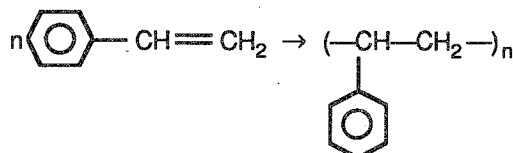
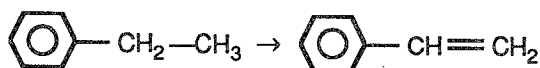
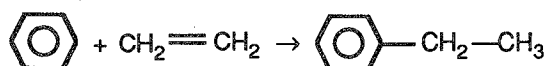
De tuyau en tuyau ainsi nous remontons
A travers le désert des canalisations
Vers les produits premiers, vers la matière abstraite
Qui circulait sans fin, effective et secrète.
On lave et on distille, et puis on redistille
Et ce ne sont pas là exercices de style :
L'éthyl-benzène peut et doit même éclater
Si la température atteint certains degrés.

Il faut se demander maintenant d'où proviennent
Ces produits essentiels, éthylène et benzène.
Ils s'extraient du pétrole, un liquide magique
Qu'on trouve de Bordeaux jusqu'au cœur de l'Afrique.
Ils s'extraient du pétrole et aussi du charbon,
Pour faire l'une et l'autre, et l'autre et l'un sont bons !
Se transformant en gaz, le charbon se combure
Et donne alors naissance à ces hydrocarbures.

On pourrait repartir sur ces nouvelles pistes
Et rechercher pourquoi et l'un et l'autre existent.
Le pétrole vient-il de masses de poissons ?
On ne le sait pas trop, ni d'où vient le charbon.
Le pétrole vient-il du plancton en gésine ?
Questions controversées, obscures origines...

Et pétrole et charbon s'en allaient en fumée
Quand le chimiste vint, qui eut l'heureuse idée
De rendre ces nuées solides et d'en faire
D'innombrables objets aux buts utilitaires.
En matériaux nouveaux ces obscurs résidus
Sont ainsi transformés. Il en est d'inconnus
Qui attendent un travail similaire
Pour faire le sujet d'autres documentaires.

- 1 Les étapes de la synthèse du polystyrène décrite dans le poème de Queneau sont en notation chimique et dans un ordre différent :



Donner les noms de tous les réactifs et de tous les produits des différentes étapes de la synthèse du polystyrène.

Benzène, éthylène, éthylbenzène, (hydrogène), styrène, polystyrène.

- 2 Selon Queneau, le styrène était autrefois extrait d'un arbuste indonésien, le styrax. Citer un polymère important que l'on extrait toujours à partir d'un arbre et le nom de cet arbre.

Caoutchouc (polyisoprène) — Hévée.

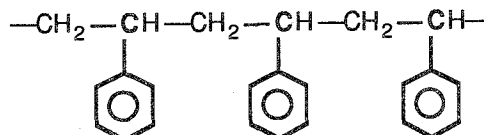
- 3 Le polystyrène est-il un polymère thermoplastique ou thermodurcissable ?

Thermoplastique.

- 4 "Le matériau tiédi est en plaque extrudé". En quoi consiste l'opération d'extrusion ?

Elle consiste à forcer un plastique ramolli à travers une filière pour obtenir un objet continu de section constante (tube, plaque, profilé etc.).

- 5 La chaîne du polystyrène peut se schématiser par :
Quelle est la particularité de chaque carbone en écriture accentuée ?



Ils sont asymétriques.

- 6 Donner une estimation de la production annuelle (en tonnes) de polystyrène en France.

Standard et choc : 390 000 t — Expansible : 150 000 t.

Référence : Nancy-Metz, 1988.

1.2. Identification d'un polymère par dépolymérisation

On vous donne un échantillon d'une matière et on vous demande d'identifier sa nature chimique. L'échantillon est une plaque (250 x 250 x 8 mm) parfaitement transparente et nettement plus flexible et plus légère que ne le serait une plaque de verre de mêmes dimensions. Vous en cassez un morceau qui se ramollit dans la flamme de votre briquet et qui brûle.

- 1 Citez au moins deux polymères qui peuvent être façonnés en plaques transparentes.

Polystyrène, SAN (styrène-acrylonitrile) PMMA, polycarbonate, acétate de cellulose.

- 2 Il vous faut identifier ce polymère. Si vous n'êtes pas particulièrement polymériste, vous connaissez par contre la chimie organique et pensez qu'il serait peut-être plus facile d'identifier le monomère. Donnez une définition du terme monomère.

Composé insaturé susceptible de s'unir à lui-même ou à d'autres composés insaturés pour donner des macromolécules ou polymères.

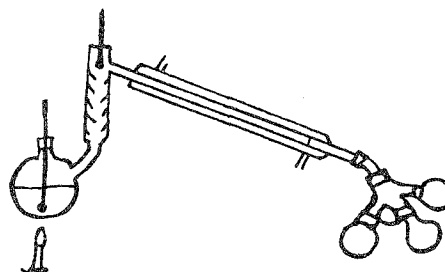
- 3 Il vous faut tenter une dépolymérisation et vous allez essayer d'y parvenir par dégradation thermique. Qu'entend-t-on par dégradation thermique ?

Fractionnement d'une molécule en molécules plus simples sous l'effet d'une élévation de la température.

- 4 Donnez des exemples d'atmosphères inertes.

Azote, dioxyde de carbone, gaz rares.

- 5 Vous pesez avec précision 20 g de la poudre grossière obtenue que vous diluez avec 50 g de sable sec. Vous introduisez le mélange obtenu dans un ballon "Vigreux" de 250 cm³ qui est solidaire d'une petite colonne de distillation munie de pointes "Vigreux". Cette colonne, au cas où vous ne le sauriez pas, est soudée sur le col du ballon. Vous placez un thermomètre peu précis, mais permettant de mesurer des températures jusqu'à 400°C, de façon à avoir une idée de la température du mélange solide. Vous placez un petit thermomètre précis en tête de colonne. Au ballon vous adaptez un réfrigérant dont l'autre extrémité est équipée d'un séparateur auquel sont fixés 4 ballons de 50 cm³ que vous avez pesés vides avec précision. Dessinez avec soin le schéma de l'appareil.



- 6 Comment allez-vous chauffer ? Citez trois moyens de chauffage possibles.

Bec Bunsen fixe ou mobile, chauffe-ballon, bain-marie, bain de sable.

- 7 Vous choisissez la flamme molle d'un bec Bunsen, qui présente des inconvénients, mais qui à votre avis sera plus souple. Quels sont les inconvénients présentés par l'emploi d'un bec Bunsen.

Risque d'incendie en cas de rupture du ballon, surchauffes locales.

- 8 Vous commencez à chauffer en tenant à la main le bec et en jouant sur le débit du gaz. Vous pouvez agiter de temps en temps le ballon mais, le montage étant relativement rigide, ce n'est pas facile. Vous devez donc chauffer avec précaution pour avoir un mélange solide à une température aussi homogène que possible. Cette température monte lentement, arrive à 100-120-150°C, des vapeurs commencent à se condenser à la base du col du ballon en gouttelettes incolores. Vous continuez à chauffer ; l'anneau de gouttelettes monte. Vous isolez thermiquement la colonne. Pourquoi isolez-vous cette colonne de distillation ? Comment réalisez-vous cette isolation ? Suggérer des méthodes.

Eviter le refroidissement prématuré des vapeurs dans la colonne

Enrouler de la mèche d'amiante ou de la laine de verre autour de la colonne, ou poser des demi-coquilles isolantes (comme dans le cas du chauffage central).

- 9 Le fond du ballon est à 240°C lorsque les vapeurs se condensent sur la base de la gaine du thermomètre du haut de la colonne ; la température grimpe très vite à 80°C et monte ensuite plus lentement. La première goutte tombe de l'extrémité du réfrigérant dans le premier ballon à 84°C. Un liquide incolore est recueilli goutte à goutte. la température arrive à 100°C et se stabilise ; vous passez au second petit récepteur. La température en haut de colonne se maintient à 100°C. La dépolymérisation thermique se conduit comme une distillation. Cette température qui reste en palier à 100°C vous surprend un peu ; sans modifier votre allure de chauffe, vous observez ce palier pendant 27 minutes. Quand vous constatez au cours d'une distillation un palier de la courbe de température en fonction du temps, cela signifie-t-il obligatoirement que passe en tête de colonne un corps pur ?

Non, il peut s'agir d'un azéotrope.

- 10 Citez les points d'ébullition de l'eau, de l'éther (oxyde d'éthyle), de l'alcool éthylique.

Eau : 100°C — Éther (oxyde d'éthyle) : 35°C — Alcool éthylique : 78°C.

- 11 La température baisse, vous chauffez un peu plus fort, la température ne remonte pas. Des vapeurs jaunes apparaissent dans le Vigreux. Vous passez au troisième récepteur dans lequel vous recueillez un liquide légèrement jaune. A chauffe égale les gouttes se font plus espacées ; vous êtes à 280°C dans le ballon et la température baisse en tête de colonne. Le ballon est maintenant plein d'un brouillard épais, cela ressemble plus à de la pyrolyse incontrôlée qu'à la dépolymérisation du début. Vous arrêtez le chauffage.

Vous pesez les trois ballons tarés au début ; vous avez recueilli :

- dans le 1^{er} : 1,59 g de liquide incolore
- dans le 2^e : 13,86 g de liquide incolore
- dans le 3^e : 3,21 g de liquide teinté en jaune

soit 18,66 g et vous aviez pesé 20,19 g de polymère solide en poudre.

Des trois ballons se dégage la même odeur. Votre fraction centrale est un produit liquide qui distille à 100°C. Vous mesurez sa densité et son indice de réfraction. Indiquez une méthode pour mesurer la densité d'un liquide.

Peser un volume connu du liquide (par exemple différence de poids d'une fiole jaugée vide et pleine)

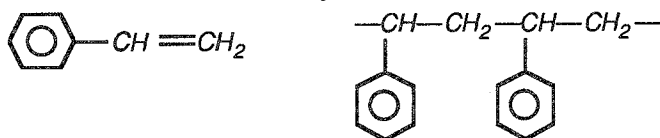
- 12 Indiquez un appareil pour mesurer l'indice de réfraction d'un liquide.

Réfractomètre.

- 13 Vous trouvez $d_4^{20} = 0,94$; $n_D^{20} = 1,412$.

Si vous assimilez les 18,66 g à du monomère, vous avez plus de 90 % de rendement de dépolymérisation ; peu de polymères donnent un tel rendement par simple chauffage. Cela peut être un indice. La flamme qui n'était pas fuligineuse permet d'éliminer l'hypothèse d'un polystyrénique.

Quelle est la formule du styrène ? Donnez le schéma de l'enchaînement du polystyrène



- 14 Vous prenez un spectre infra-rouge avec un appareil de paillasse et, sans faire appel à un spécialiste, vous voyez que le monomère possède dans sa molécule une double liaison C=C et une fonction ester. Pourquoi n'y-a-t-il rien d'étonnant à la présence d'une double liaison ? Indiquez le groupement fonctionnel ester.

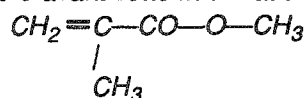
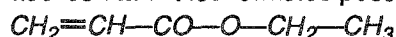
Pour être polymérisable une molécule doit présenter une double liaison.
$$\begin{array}{c} R-C-O-R' \\ || \\ O \end{array}$$

- 15 Tout ceci, compte tenu de la qualité optique du matériau initial, peut vous donner une idée. Vous prélevez 500 mg à 1 g de cet ester et mesurez un indice de saponification pour obtenir sa masse molaire moléculaire. Qu'entend-t-on par saponification d'un ester ?

C'est la rupture de la liaison ester par une base : $R-CO-O-R' + OH^- \rightarrow R-CO-O^- + R'-OH$.

- 16 Vous trouvez une masse molaire = 100 g. mol⁻¹. Si vous êtes précis, il subsiste un doute que lèvera le spécialiste de l'infra-rouge quand il vous dira que la molécule du monomère ne possède aucun atome de carbone lié à un seul atome d'hydrogène.

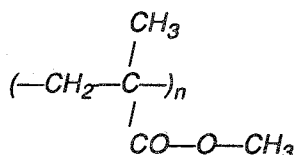
Quelles étaient les formules possibles pour le monomère avant cette information ?



Laquelle subsiste seule ?

La seconde.

- 17 Si vous aviez encore un doute, sachez que le polymère de départ peut s'appeler dans le commerce Plexiglas ou Altuglas. Donnez la formule schématique de ce polymère.



Référence : Concours national, 1985.

I.3. Questions générales

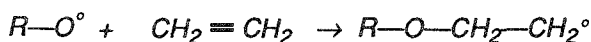
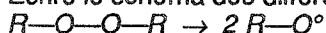
- 1 Quelle est la caractéristique essentielle d'une macromolécule ?

Masse moléculaire très élevée.

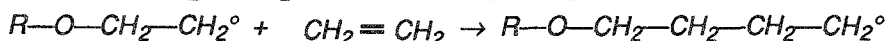
- 2 Quelles sont les principales voies de synthèse des macromolécules ?

Polymérisation ionique, polymérisation radicalaire, polyaddition, polycondensation.

- 3 Écrire le schéma des différentes étapes d'une polymérisation radicalaire.



Initiation.



Propagation.



Rupture.

- 4 Un polymère peut-il cristalliser ?

Un polymère peut présenter des zones cristallines (cristallites).

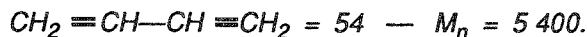
- 5 Un polymère est-il composé d'une seule espèce chimique ?

Non, un polymère est un mélange de macromolécules de masses moléculaires variées.

- 6 Comment définit-on la masse moléculaire d'un polymère ?

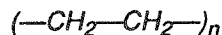
La masse moléculaire moyenne en nombre est égale au rapport de la masse totale du polymère au nombre total de macromolécules qu'elle renferme.

- 7 Calculer la masse moléculaire moyenne en nombre d'un polybutadiène de $DP_n = 100$ (voir degré de polymérisation II.2.) (C = 12 ; H 1).

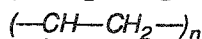


8 Ecrire les formules des polymères suivants :

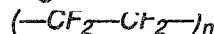
Polyéthylène :



Polystyrène :



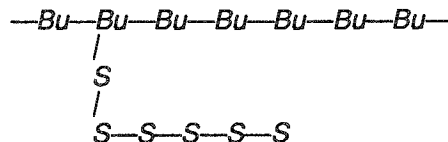
Polytétrafluoréthylène :



Copolymère styrène-butadiène statistique :



Copolymère styrène-butadiène greffé :



9 Quel types de copolymères connaissez-vous ?

Copolymères statistiques (ex. : SBR), copolymères-blocs (ex. : PEBA), copolymères greffés (ex. : PS choc).

10 Dans le commerce on trouve du polyéthylène sous deux dénominations différentes, haute et basse densité. Pourquoi ? Quelles sont les caractéristiques de chaque types de matériau ?

Le PEBD a des macromolécules très ramifiées. Le PEHD peu ramifié est moins souple et plus tenace. Avec les PEBDL on trouve tous les intermédiaires entre PEBD et PEHD.

11 Lorsqu'on étire le polyéthylène en sortie d'une extrudeuse, quel phénomène physique se produit ? Quelles propriétés sont modifiées ?

Les macromolécules s'orientent parallèlement entre elles, la cristallinité croît, les résistances mécanique et chimique sont améliorées.

12 Qu'est-ce que la température de transition vitreuse ?

C'est la température à partir de laquelle les polymères présentent un comportement viscoélastique.

13 Une barre cylindrique en polystyrène et une autre en caoutchouc reçoivent simultanément un choc important, à la température ambiante. Que se passe-t-il, sachant que la température de transition vitreuse du polystyrène est de 100°C et celle du caoutchouc -50°C ?

Le polystyrène casse, pas le caoutchouc qui plie.

14 Quelles techniques de mise en oeuvre des polymères connaissez-vous .

Extrusion, injection, coulée, contact, calandrage, enduction, RIM, thermoformage, etc.

Référence : Strasbourg, 1986-1988.

II — STRUCTURE ET CHIMIE DES POLYMERES

II.1. Catalyse

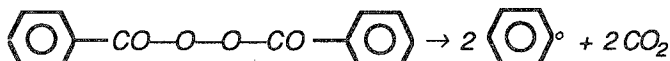
1 Le peroxyde de benzoyle est utilisé comme initiateur de

- Polymérisation anionique ?
- Polymérisation cationique ?
- Polymérisation radicalaire ?
- Polycondensation ?

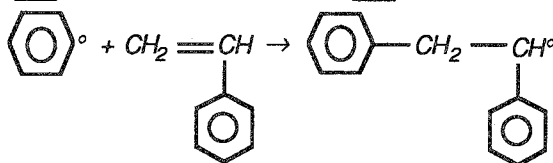
Polymérisation radicalaire.

2 Etudier la polymérisation radicalaire du styrène par le peroxyde de benzoyle

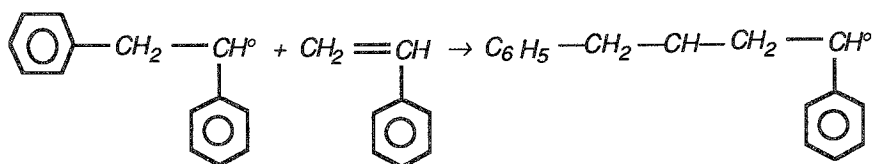
Formation des radicaux :



Amorçage :

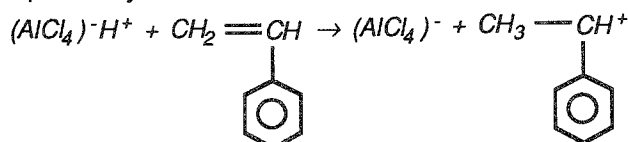


Propagation

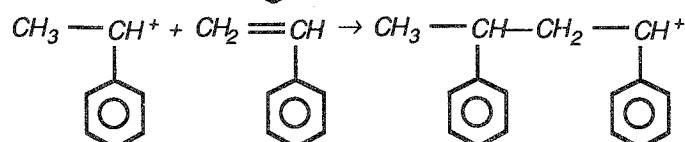


3 Etudier la polymérisation ionique du styrène.

Amorçage



Propagation



Références : Crétell, Lille, 1986 — Lyon, 1988.

II.2. Copolymères

1 Que sont un homopolymère et un copolymère ?

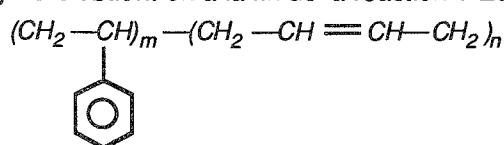
Un homopolymère est constitué d'un seul monomère ; un copolymère est constitué de plusieurs monomères

2 Que se passe-t-il si on ajoute au styrène du paradivinylbenzène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

On obtient un copolymère qui renferme des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et peut donc être réticulé.

3 Du styrène est polymérisé par voie anionique. Un polymère vivant est obtenu. On additionne alors du butadiène. Quel type de polymère obtient-on à la fin de la réaction ? Ecrire sa structure.

Un copolymère-bloc



Références : Lille, 1986 — Lyon, 1988.

II.3. Degré de polymérisation

1 Calculez le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_n$ d'un polyisobutylène $(\text{C}_4\text{H}_8)_n$ de masse moyenne en nombre $\overline{M}_n = 100\,000$.

$$\text{C}_4\text{H}_8 = 56 ; \overline{DP}_n = 100\,000 : 56 = 1\,786.$$

2 On prépare quatre échantillons de polyéthylène :

- le 1^{er} échantillon a une masse $M = 300\,000$
- le 2^e échantillon a une masse $M = 500\,000$
- le 3^e échantillon a une masse $M = 800\,000$
- le 4^e échantillon a une masse $M = 1\,000\,000$.

On mélange :

- 0,04 mole de l'échantillon 1
- 0,02 mole de l'échantillon 2
- 0,10 mole de l'échantillon 3
- 0,07 mole de l'échantillon 4

Calculer la masse molaire moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ du mélange final et son $\overline{DP}_n$

$$\begin{aligned} \text{Masse totale} &: (300\,000 \times 0,04) + (500\,000 \times 0,02) + (800\,000 \times 0,10) + (1\,000\,000 \times 0,07) \\ &= (12\,000 + 10\,000 + 80\,000 + 70\,000) = 172\,000. \end{aligned}$$

$$\text{Nombre total de moles} : 0,23.$$

$$\overline{M}_n = 172\,000 : 0,23 = 748\,000.$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 28 \rightarrow \overline{DP}_n = 748\,000 : 28 = 26\,700.$$

Référence : Strasbourg, 1987.

II.4. Monomères, motifs et noms

1 Les mélanges suivants, pris en proportions stoechiométriques peuvent-ils donner des macromolécules par polycondensation ?

$\text{HO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	et $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Oui</i>
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	et $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Non</i>
$\text{HO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	et $\text{HO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OH}$	<i>Non</i>
$\text{HCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	et $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Non</i>
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	et $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Oui</i>
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})$	et $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	<i>Non</i>
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	et $\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$	<i>Oui</i>
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	et $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$	<i>Non</i>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	et $\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$	<i>Non</i>

- 2 Indiquer, parmi les corps cités, celui qui ne peut pas donner lieu à des réactions de polymérisation : éthylène, difluoroéthane, styrène, glucose.

Difluoroéthane.

- 3 Donnez les noms des polymères désignés par les initiales suivantes.

PVC :	<i>Polychlorure de vinyle</i>
PE :	<i>Polyéthylène</i>
PS :	<i>Polystyrène</i>
PMMA :	<i>Polyméthacrylate de méthyle</i>
PP :	<i>Polypropylène</i>
ABS :	<i>Ter-polymère acrylonitrile-butadiène-styrène</i>
PUR :	<i>Polyuréthanes.</i>

- 4 Donnez les formules des motifs des polymères suivants :

Polytétrafluoroéthylène :	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Polypropylène :	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Polyacétate de vinyle :	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Polystyrène :	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
Polyamide 6-6 :	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$		
Polyamide 6-10 :	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$		

- 5 Quelles sont les formules des "monomères" entrant dans la fabrication des polymères suivants ?

Polyacrylonitrile :	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$		
Polyméthacrylate de méthyle :	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$		
Polyéthylène téréphtalate :	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	et	$\text{HO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$
Phénoplaste :	$\text{H}-\text{CHO}$	et	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

Références : Orléans-Tours, 1985 — Créteil, 1986 — Paris, 1987 — Strasbourg, 1987-1988.

II.5. Propriétés physico-chimiques

- 1 Qu'est-ce qu'un polymère thermoplastique et un polymère thermodurcissable ? Expliquez brièvement leur différence de comportement à la chaleur. Citez un exemple pour chacun.

Un thermoplastique est un polymère qui peut réversiblement être ramolli à chaud et durci à froid et ainsi être facilement mis en oeuvre (exemple : le polyéthylène). Un thermodurcissable durcit irréversiblement à chaud et doit être mis en forme avant ce durcissement (exemple : les phénoplastes du type bakélite).

2 Est-il possible de dépolymériser l'un et l'autre ?

Très peu de polymères sont réellement dépolymérisables. On trouve parmi les thermoplastiques le PMMA et, dans une moindre mesure, le polystyrène standard. Parmi les thermodurcissables on peut citer les mousses de polyuréthanes qu'on peut "craquer" pour retrouver la diamine de départ de l'isocyanate.

3 Dans quelle famille classez-vous le polybutadiène et le polyisoprène ?

Ils font partie des élastomères vulcanisables, une famille intermédiaire entre thermoplastiques et thermodurcissables selon le degré de vulcanisation.

Références : Lille, 1986 — Pau, 1988.

4 La résistance à la traction des fils de polyamides est due à des liaisons intermoléculaires qui s'établissent entre les chaînes de ces polymères. Comment appelle-t-on ces liaisons ?

Liaisons hydrogène.

5 Ces liaisons sont-elles du type C...O ? C...N—H ? O...N—H ? C...H—N ? O...H—N ?

O...H—N.

Références : Amiens, Lille, Pau, 1986.

II.6. Origine des textiles

1 Quelle est la différence entre textiles artificiels et synthétiques ?

Les textiles artificiels résultent de la modification chimique de polymères naturels existants, tandis que les textiles synthétiques sont polymérisés par l'homme.

2 Cochez les cases quand la réponse est affirmative

	Textile synthétiques	Textile artificiels	Textiles naturels	
			Origine végétale	origine animale
coton			X	
rayonne-viscose		X		
soie				X
polyamide 6-6	X			
jute			X	
laine				X
lin			X	
polyester	X			

Référence : Crétell, 1986.

III — ANALYSE DES POLYMERES

III.1. Analyse gravimétrique

1 Un polymère a pour masse molaire moyenne 87 500 g. mol⁻¹ et pour degré moyen de polymérisation environ 1400. Son analyse chimique montre qu'il contient 56,8 % de chlore, 38,4 % de carbone, le reste étant de l'hydrogène. Déterminer la formule brute et le nom du monomère.

Masse molaire du monomère : $87\,500 : 1400 = 62,5\text{ g}$

Quantité de Cl dans le monomère : $62,5 \times 56,8 \% = 35,5\text{ g}$ (1 atome Cl)

Quantité de C dans le monomère : $62,5 \times 38,4 \% = 24\text{ g}$ (2 atomes C)

Quantité de H dans le monomère : $62,5 \times 4,8 \% = 3\text{ g}$ (3 atomes H)

Le monomère de formule brute C₂H₃Cl est le chlorure de vinyle.

Donner le nom et la formule du polymère.

Poly(chlorure de vinyle) : $\left(\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$

En quelle année ce dernier a-t-il été inventé : 1918 ? 1931 ? 1942 ? 1950 ?

1931.

Combien environ en produit-on en France : 200 000 t ? 800 000 t ? 1 500 000 t ?

800 000 t.

Référence : Concours national, 1987.

- 2 Un monomère de matières plastiques a pour densité par rapport à l'air $d = 1,448$; par combustion il ne donne que de l'eau et du dioxyde de carbone. Il contient 85,7 % de carbone en masse. Quels sont la formule et le nom de ce monomère ?

Masse molaire : $29 \times 1,448 = 42 \text{ g. mol}^{-1}$.

Quantité de carbone : $42 \times 0,857 = 36 \text{ g. mol}^{-1}$ (3 atomes).

Quantité d'hydrogène : $42 - 36 = 6 \text{ g. mol}^{-1}$ (6 atomes).

Il s'agit du propylène : $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$

Donner le motif, le nom et l'abréviation normalisée du polymère.

Polypropylène (PP) :
$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$$

Quelle est la production annuelle française en tonnes de ce polymère : 50 000 t ? 200 000 t ? 500 000 t ? 700 000 t ?

500 000 t.

Citer deux utilisations courantes de ce polymère.

Ficelle, tableaux de bord et batteries d'automobile, capots d'appareils électro-ménagers, meubles de jardin.

Référence : Touion, 1987.

- 3 Un polymère se ramollit vers 80°C , brûle en émettant un gaz à odeur piquante dont les solutions aqueuses font virer les indicateurs à la coloration acide et provoquent une précipitation immédiate des solutions de nitrate d'argent (précipité blanc). Sa masse molaire moyenne est de 125 000 g. mol⁻¹ pour un degré de polymérisation de 2 000. De quel polymère s'agit-il ? Quel est le monomère ?

Le polymère contient du chlore ($\text{Cl} = 35,5$).

La masse molaire du monomère est de 125 000 : 2 000 = 62,5 g. mol⁻¹.

La quantité de carbone et d'hydrogène dans le monomère est de 62,5 - 35,5 = 27 g, soit 2 C et 3 H.

Le monomère est le chlorure de vinyle : $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$

Le polymère est le PVC.

Référence : Rennes, 1986.

III.2. Identification qualitative

- 1 Comment met-on en évidence la présence de chlore dans un plastique ?

Chauffer un fil de cuivre dans une flamme, le frotter sur le plastique puis le reporter dans la flamme. Celle-ci devient verte si le plastique renfermait du chlore (formation de chlorure de cuivre volatil).

- 2 Citer deux plastiques contenant du chlore.

Polychlorure de vinyle, polychlorure de vinylidène, polyéthylène chloré.

- 3 La gaine isolante d'un fil de cuivre brûle sur ce fil en dégageant un gaz d'odeur piquante, avec une flamme fortement colorée en vert. Donner la nature du polymère constituant la gaine isolante.

PVC.

- 4 Une matière plastique brûle en présentant les caractéristiques suivantes :

- Flamme à base bleue et sommet jaune, ne dégageant que très peu de fumée,
- Matériau fondant et coulant goutte à goutte,
- Odeur de bougie en train de brûler.

De quelle matière plastique s'agit-il : PS ? PVC ? PE ? polyamide ? Bakélite ?

PE.

- 5 Vous possédez trois objets en matière plastique : A, B, C. Un est en thermodurcissable, un en polyéthylène, un enfin en un autre thermoplastique. A a la forme d'une feuille, B est souple et se déforme facilement, C est rigide. Quand on les chauffe, A et B se ramollissent, tandis que C durcit. Mis dans l'eau, seul A flotte. Que pouvez-vous conclure pour les corps A, B, C ?

A est en polyéthylène ; B est en thermoplastique ; C est en thermodurcissable.

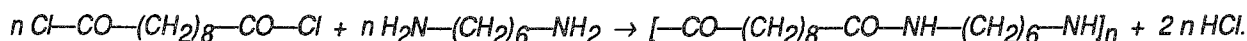
Références : Limoges, Nice-Toulon, 1985 — Besançon, 1987 — Champagne-Ardenne, 1988.

IV — QUELQUES POLYMERES

IV.1. Polyamides 6-10

Vous avez préparé le polyamide 6-10 par action du chlorure de décanedioyle $\text{Cl}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{Cl}$ sur le diamino-1,6 hexane $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$.

- 1 Ecrire la réaction mise en jeu et expliquer pourquoi le produit obtenu est appelé "polymère de condensation".

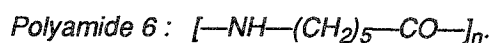


Les polyamides sont appelés "polymères de condensation" parce que la réaction qui leur donne naissance comporte l'élimination d'une petite molécule (ici HCl).

- 2 On désigne aussi les polyamides sous le nom de "nylons". Pourquoi ?

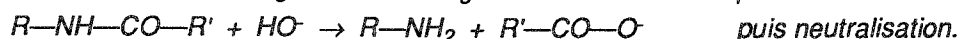
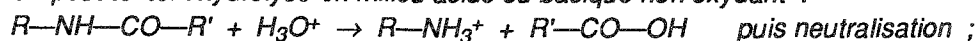
"Nylon" est la marque déposée de Du Pont de Nemours pour ses polyamides dont il a inventé le premier terme (le 6-6). C'est à tort que l'on baptise "nylons" tous les polyamides.

- 3 Indiquez un exemple de composé possédant la même fonction chimique.



- 4 Imaginez une méthode qui permette un recyclage commode des objets en polyamide. Si possible, on isolera les réactifs de départ.

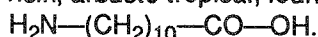
On peut tenter l'hydrolyse en milieu acide ou basique non oxydant :



Référence : Rennes, 1985.

IV.2. Polyamide 11

Le ricin, arbuste tropical, fournit une huile à partir de laquelle on peut fabriquer le composé :

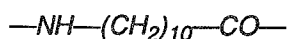


Ce composé réagit sur lui-même pour donner un polymère technique connu, inventé en France en 1946.

- 1 Quel est le nom systématique du composé cité ci-dessus ?

Acide amino-11 undécanoïque.

- 2 Ecrire le motif du polymère formé.



- 3 La réaction est-elle une polyaddition ou une polycondensation ?

Une polycondensation.

- 4 Quels sont les noms technique et commercial de ce polymère ?

Polyamide 11 = Rilsan.

Référence : Concours national, 1987.

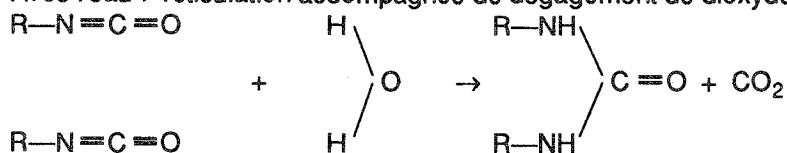
IV.3. Mousses de polyuréthannes

Les mousses de polyuréthannes servent à faire des coussinages, des isolants thermiques ou acoustiques, des garnitures anti-choc. Leur fabrication repose sur la chimie complexe des isocyanates (groupements fonctionnels $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) dont les deux principales réactions sont :

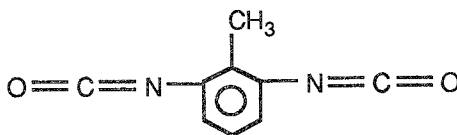
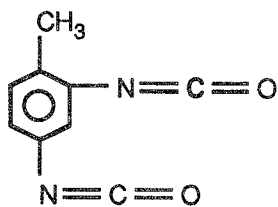
- Avec les alcools : formation de liaisons uréthannes



- Avec l'eau : réticulation accompagnée de dégagement de dioxyde de carbone servant à l'expansion



- 7 Un des isocyanates les plus utilisés est le TDI (toluène-diisocyanate), mélange de deux isomères de masse molaire 174 g. mol^{-1} :



Une mousse souple a la formulation simplifiée suivante :

Composants

- Polyéther-triol (polymère à 3 fonctions alcool par molécule) de masse molaire $3\,000 \text{ g. mol}^{-1}$
- Polyéther-diol (polymère à 2 fonctions alcool par molécule) de masse molaire $2\,000 \text{ g. mol}^{-1}$
- Eau
- Adjuvants non réactifs divers
- TDI

Masses

800 g
200 g
36 g
4 g
x

Calculer :

- 1 La quantité de matière, en moles de groupements OH contenus dans 1 kg de polyéthertriol.

$$3\,000 : 3 = 1 \text{ mole.}$$

- 2 La quantité de matière, en moles de groupements OH contenus dans 1 kg de polyétherdiol.

$$2\,000 : 2 = 1 \text{ mole.}$$

- 3 La masse de TDI réagissant avec 1 fonction alcool.

$$174 : 2 = 87 \text{ g.}$$

- 4 La masse de TDI réagissant avec 9 g d'eau.

$$174 : 2 = 87 \text{ g.}$$

- 5 La masse de TDI x de la formulation.

$$800 \text{ g de triol réagissent avec } 0,800 \times 87 = 69,6 \text{ g de TDI}$$

$$200 \text{ g de diol réagissent avec } 0,200 \times 87 = 17,4 \text{ g de TDI}$$

$$36 \text{ g d'eau réagissent avec } (36 : 9) \times 87 = 348 \text{ g de TDI}$$

$$\text{Masse totale x TDI} \quad 435 \text{ g.}$$

- 6 Le volume de CO_2 dégagé (dans les conditions normales de température et de pression).

$$18 \text{ g d'eau} \rightarrow 22,4 \text{ dm}^3 \text{ de } \text{CO}_2$$

$$36 \text{ g d'eau} \rightarrow 44,8 \text{ dm}^3.$$

- 7 La masse volumique apparente de la mousse en négligeant le volume des constituants et les pertes de gaz.

$$\text{Masse de la mousse : } 800 + 200 + 36 + 4 + 435 = 1475 \text{ g}$$

$$\text{Volume de la mousse : } 44,8 \text{ dm}^3$$

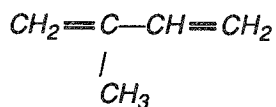
$$\text{Masse volumique : } 1475 : 44,8 = 32,9 \text{ g/dm}^3.$$

Référence : Concours national, 1988.

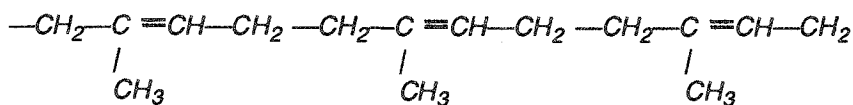
IV.4. Élastomères

Le caoutchouc naturel est un polymère de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3.

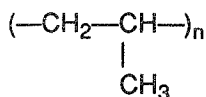
- 1 Ecrire la formule du méthyl-2 butadiène-1,3.



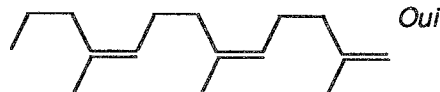
- 2 Ecrire en formule semi-développée le fragment de la chaîne de caoutchouc obtenue par polymérisation et correspondant à "l'association" de trois molécules d'isoprène, sachant que chaque double liaison (dans le polymère) correspond à une "configuration" cis.



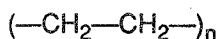
- 3 Le caoutchouc naturel est un polymère analogue à :



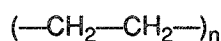
Non



Oui



Non



Non

- 4 Quelle est l'importance des doubles liaisons dans cette chaîne ?

Elles permettent la vulcanisation.

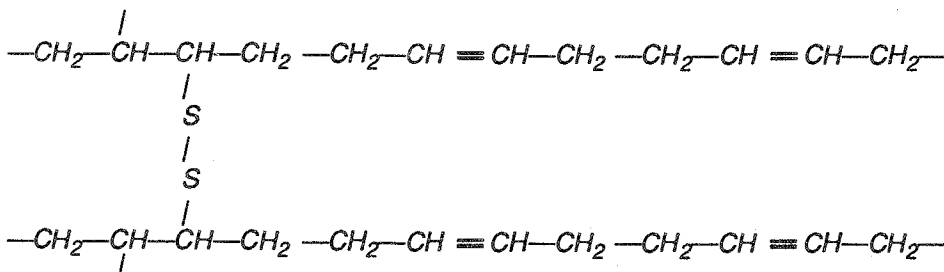
- 5 En 1839, Goodyear invente la vulcanisation qui élargit considérablement les débouchés du caoutchouc brut. En quoi consiste la vulcanisation du caoutchouc ?

La vulcanisation consiste à créer de place en place des liaisons entre les chaînes de polymère, de façon que celles-ci puissent encore s'écarter les unes des autres, mais ne puissent plus glisser les unes sur les autres ; c'est ce qui confère au matériau ses propriétés caoutchoutiques.

- 6 Quel élément est incorporé au caoutchouc pour le vulcaniser : noir de carbone ? oxygène ? soufre ? titane ?

Soufre.

- 7 Sachant que le butadiène a pour formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ donnez un aperçu de la formule correspondant à la structure du polybutadiène vulcanisé.



- 8 Qu'est-ce que l'ébonite ?

C'est du caoutchouc naturel (polyisoprène) réticulé par le soufre en plus grande quantité que pour la vulcanisation, de façon à obtenir un polymère dur, infusible.

Références : Bordeaux, 1985 — Nancy-Metz, 1987 — Strasbourg, Champagne-Ardenne, 1988.

IV.5. Polyméthacrylates

Un composé organique A, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ est obtenu par réaction de l'acide méthacrylique avec le méthanol.

- 1 De quel type de réaction s'agit-il ? Quelles sont ses caractéristiques ?

Réaction d'estérification, réversible.

- 2 Ce composé est susceptible de conduire, dans certaines conditions, à la formation d'un polymère. Quel est le nom de ce dernier ?

Polyméthacrylate de méthyle.

- 3 Quels catalyseurs de polymérisation sont-ils employés ?

Peroxyde d'hydrogène, peroxydes organiques, persulfates.

- 4 Quelles sont les techniques industrielles de fabrication de ce polymère ?

En suspension (poudre à mouler) — en masse (plaques).

- 5 Quelle est sa caractéristique principale ?

C'est le polymère le plus incolore et le plus transparent.

- 6 Quelles sont ses applications ?

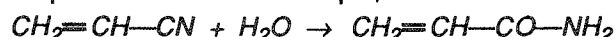
IV.6. Résines acryliques

Les résines acryliques en solution constituent des peintures très résistantes à la lumière et aux intempéries ; elles sont utilisées en particulier dans la signalisation routière, lumineuse. Leur matière première est l'acrylonitrile, également utilisé pour fabriquer les "fibres acryliques".

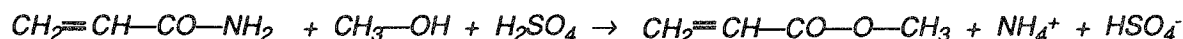
- 1 L'acrylonitrile (nitrile de l'acide acrylique) a pour densité par rapport à l'air 1,83. Il renferme 67,9 % de carbone, 26,4 % d'azote et 5,7 % d'hydrogène. Quelle est sa formule semi-développée ?

Masse molaire : $29 \times 1,83 = 53 \text{ g.mol}^{-1}$
 Quantité de carbone par mole : $53 \times 0,679 = 36$ (3 atomes)
 Quantité d'azote par mole : $53 \times 0,264 = 14$ (1 atome)
 Quantité d'hydrogène : $53 \times 0,057 = 3$ (3 atomes)
 Formule : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$.

- 2 En présence d'acide sulfurique, il fixe une molécule d'eau pour donner l'acrylamide. Ecrire la réaction.



- 3 L'acrylamide réagit avec une molécule de méthanol, toujours en présence d'acide sulfurique pour donner un ester et de l'hydrogénosulfate d'ammonium. Ecrire la réaction.

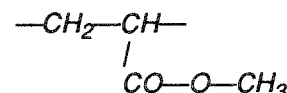


- 4 Cet ester est un monomère. Quel est son nom ?

Acrylate de méthyle.

- 5 Donner le nom et le motif du polymère qu'il engendre

Polyacrylate de méthyle.

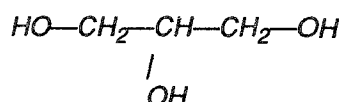


Référence : Concours national, 1988.

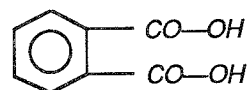
IV.7. Résines glycérophthaliques

Les résines glycérophthaliques utilisées dans les vernis et peintures résultent notamment de la réaction entre le propanetriol (glycérine) et l'acide benzènedicarboxylique-1,2 (acide orthophtalique).

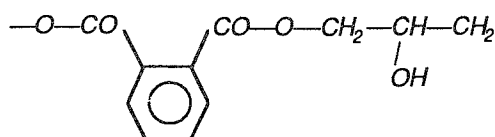
- 1 Donner la formule développée des deux réactifs.



et



- 2 En chauffant progressivement les réactifs, on obtient tout d'abord une macromolécule linéaire. Ecrire le motif correspondant.



- 3 En pratique, on ne part pas d'un mélange équimoléculaire des réactifs, mais on utilise un excès de diacide et un chauffage plus poussé conduit à un durcissement du produit. Expliquez pourquoi.

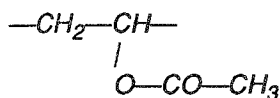
L'excès d'acide réagit avec les hydroxyles secondaires et crée des pontages entre les macromolécules linéaires.

Référence : Toulouse 1987.

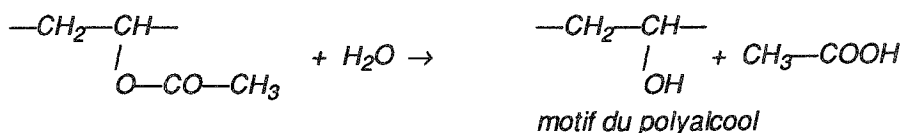
IV.8. Poly(alcool vinylique)

Le polyalcool vinylique (PVOH) est utilisé depuis longtemps comme film et enduit protecteur. Plus récemment on a découvert que le copolymère (EVOH) d'éthylène et d'alcool vinylique était un excellent matériau barrière, imperméable aux arômes et à l'oxygène, d'où son emploi dans les emballages alimentaires complexes. L'alcool vinylique monomère n'existant pas, ses polymères sont obtenus par hydrolyse du polyacétate de vinyle. Connaissant la formule de l'acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$:

- 1 Ecrire le motif du polyacétate de vinyle.



2 Ecrire l'équation d'hydrolyse du polyacétate de vinyle et en déduire le motif du polyalcool vinylique.



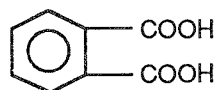
3 Citer un catalyseur de cette réaction.

H^+ ou OH^- .

Référence : Concours national, 1987.

IV.9. Plastifiants

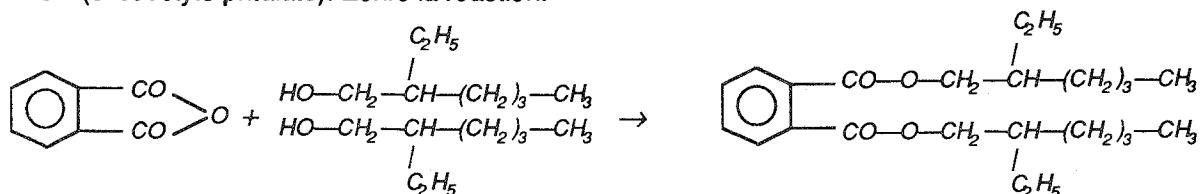
L'acide orthophthalique a pour formule :



1 Il se transforme en anhydride par chauffage. Ecrire la réaction.



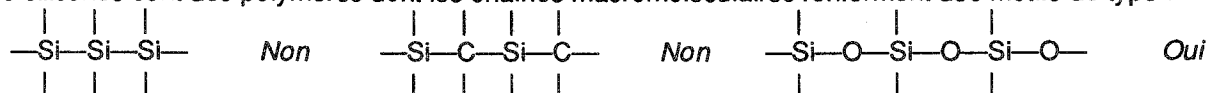
2 L'anhydride peut servir à la préparation d'un plastifiant très utilisé, le phtalate d'éthyl-2 hexyle appelé DIOP (diisooctyle phtalate). Ecrire la réaction.



Référence : Metz-Nancy, 1986.

IV.10 Silicones

Les silicones sont des polymères dont les chaînes macromoléculaires renferment des motifs de type :



Référence : Champagne-Ardenne, 1988

IV.11. Glucosides

Quels polymères sont contenus

- Dans la farine ? *Amylose et amylopectine.*
- Dans le papier ? *Cellulose.*

Référence : Nancy-Metz, 1987.

IV.12. Composites

1 Qu'est-ce qu'un matériau composite ?

C'est un matériau résultant de l'association de plusieurs composants en phases distinctes. Le plus souvent il est constitué d'une matrice continue renforcée par des fibres. Mais il en existe d'autres types, notamment des composites lamellaires comme les lamifiés du genre "Formica".

2 La SOFICAR à Abidos (64) fabrique un produit très particulier, utilisé dans les matériaux composites. Quel est ce composé ?

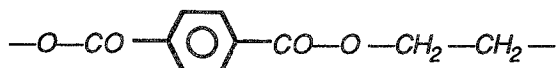
Les fibres de carbone.

Référence : Pau, 1897.

IV.13. Polyesters linéaires saturés

La polycondensation de l'éthanediol-1,2 et de l'acide benzène dicarboxylique-1,4 (ou paraphtalique ou plus communément encore téréphtalique) conduit au polyéthylène téréphtalate ou PET.

1 Ecrire le motif du PET.



- 2 Citer deux applications du PET.

Fibres textiles, films résistant à la chaleur pour emballage alimentaire, bouteilles pour boissons gazeuses.

Référence : Nice-Toulon, 1986.

V — HISTOIRE-ECONOMIE-APPLICATIONS

V.1. Histoire

- 1 En quelle année le premier polyamide a-t-il été industrialisé ?

En 1938.

- 2 Pour quelle découverte Ziegler et Natta ont-ils reçu le prix Nobel en 1963 ?

Amorceurs de polymérisation stéréospécifique à base de composés organo-métalliques conduisant à des structures macromoléculaires parfaitement régulières (isotactiques ou syndiotactiques).

Référence : Nantes, 1988.

V.2. Économie

- 1 La production mondiale de matières plastiques a atteint en 1985 : 20 Mt ? 50 Mt ? 80 Mt ? 100 Mt ?

80 Mt.

- 2 La production française de matières premières a atteint en 1986 : 0,5 Mt ? 1,5 Mt ? 3,5 Mt ? 6 Mt ?

3,5 Mt.

- 3 De 1981 à 1986 la production française a progressé de : 12 % ? 20 % ? 27 % ? 33 % ?

27 %.

Références : Besançon, 1986 — Poitiers-Périgueux, 1988.

V.3. Applications

- 1 La masse moyenne de matières plastiques contenues dans une voiture européenne est d'environ 20 kg ? 60 kg ? 100 kg ? 140 kg ?

60 kg.

- 2 Associer le polymère et son application:

- 1) polystyrène expansé
- 2) polyuréthane
- 3) polytétrafluoroéthylène
- 4) PVC
- 5) résine glycérophthalique
- 6) polyamide
- 7) résine urée-formol

- A) mousse pour coussin
- B) emballage isotherme
- C) peinture
- D) textile
- E) revêtement anti-adhésif
- F) colle
- G) bouteille pour eau minérale

1B — 2A — 3E — 4G — 5C — 6D — 7F.

- 3 Pour réaliser un objet, on a souvent le choix entre plusieurs plastiques. Néanmoins, les contraintes techniques et économiques font que pour certaines applications on préférera dans la majorité des cas un plastique donné. Marquez d'une croix en quoi sont faits la majorité des objets usuels suivants.

	PE	PP	PVC	ABS	PET
Bouteilles d'eau minérale			X		
Bouteilles de lait	X				
Bouteilles de boissons très gazeuses					X
Téléphone				X	
Gaine isolante de fil électrique			X		
Cuve de réfrigérateur				X	

	PE	PP	PVC	ABS	PET
Ficelle		X			
Sac-cabas	X				

4 Certains composés macro-moléculaires sont utilisés comme isolants thermiques. Citez-en.

Polystyrène expansé, mousse de polyuréthane, mousse phénolique, mousse de PVC modifié (type Klégécel).

Références : Toulouse, 1986 — Nancy-Metz, 1987 — Concours national, Montpellier, 1988.

V.4. Sécurité

De nombreux plastiques sont utilisés pour la sécurité de l'homme et la protection des denrées et de l'environnement. Parmi ceux-ci on peut citer :

- Le polychlorure de vinyle (PVC), imperméable aux odeurs et aux saveurs (protection organoleptique), peu fragile, extrudable en grandes longueurs, de prix modéré ;
- Le polyéthylène haute densité (PEHD), insensible à la corrosion, résistant bien à la flexion et aux chocs, extrudable en grandes longueurs, de prix modéré ;
- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE), insensible à la plupart des agressions chimiques ;
- Le polycarbonate (PC), transparent, résistant aux chocs les plus violents. ;
- Les aramides donnant des fibres textiles à très haute ténacité, supérieurs à celle de l'acier.

Pour les applications suivantes, retrouver le plastique le plus utilisé.

- Vitre pare-balle : *PC*
- Installations d'épuration de gaz corrosifs : *PTFE*
- Tuyaux d'adduction d'eau : *PVC*
- Gilets pare-balles : *Aramide*
- Tuyaux d'adduction de gaz de ville *PEHD.*

Référence : Concours national, 1988

VI — FEU- ENVIRONNEMENT

VI.1. Ignifugation

1 Résumer les phénomènes qui se produisent lors de la combustion d'un polymère.

Valable pour tout composé organique, naturel ou synthétique :

- *Echauffement local par un agent externe,*
- *Pyrolyse locale avec dégagement de produits volatils,*
- *Inflammation locale des gaz combustibles, généralement au contact d'une flamme ou d'une étincelle;*
- *Production de chaleur,*
- *Echauffement progressif de toute la masse de polymère.*

2 En déduire les modes d'action des ignifugeants.

- *Revêtement externe empêchant le contact avec les sources de chaleur et les flammes ;*
- *Addition de charges incombustibles, de préférence à décomposition endothermique (exemple : alumine hydratée $Al(OH)_3$) diluant la masse combustible et absorbant les calories apportées par l'agent externe ; on évite ainsi la pyrolyse et la production de gaz ;*
- *Addition de composés généralement halogénés dont la pyrolyse à température convenable engendre des radicaux libres qui arrêtent les réactions en chaîne de combustion des gaz et diluent ces mêmes gaz.*

3 Quels caractères structuraux rendent un polymère intrinsèquement ignifugé ?

- *Présence d'atomes d'halogènes sur les chaînes (exemple : PVC).*
- *Présence de certains hétéro-atomes dans les chaînes (exemple : silicones).*
- *Structure très réticulée (exemple phénoplastes) ou polyaromatique (exemples : aramides).*
- *Absence d'atomes d'hydrogène aliphatiques (exemple : mousses d'isocyanurate).*

4 Citez des éléments chimiques à caractère ignifugeant.

Cl, Br, P, N.

5 Qu'appelle-t-on l'effet synergique ?

Dans le cas présent, renforcement du caractère ignifugeant d'un élément par un autre élément non ignifugeant par lui-même (exemple Sb_2O_3 est synergique du chlore).

6 Connaissez-vous un comonomère permettant de renforcer le caractère ignifugeant d'un polyester ? Justifier cette propriété à partir de sa structure chimique.

Acide HET (hexachloro-endométhylène-tétrahydrophthalique), anhydride tétrabromophthalique ; ces composés sont riches en halogènes.

7 Connaissez-vous un test d'évaluation de l'incombustibilité d'un polymère ? Décrivez-le.

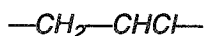
Il n'existe pas de composé organique, naturel ou synthétique, incombustible. La "réaction au feu", c'est à dire la plus ou moins grande aptitude à brûler est déterminée par divers essais dont surtout le "test à l'épiradiateur" qui consiste à soumettre un échantillon de matériau au flux thermique d'un épiradiateur et à mesurer des temps d'inflammation, des hauteurs de flamme, des surfaces brûlées, et à en déduire "un classement au feu".

Référence : Lyon, 1988.

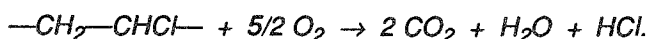
VI.2. Pollution acide

En France, chaque année on fabrique environ 150 000 t de bouteilles à base de PVC, contenant environ 90 % de ce polymère.

1 Donner le motif du PVC.



2 Ecrire la réaction de combustion du PVC.



3 Sachant que la masse molaire du chlorure de vinyle monomère est de 62,5 g.mol⁻¹, quelle masse de chlorure d'hydrogène libère la combustion du PVC contenu dans 1 kg de bouteilles ?

$$0,9 \times (36,5 : 62,5) \times 1 = 0,526 \text{ kg.}$$

4 Quelle serait la masse totale de chlorure d'hydrogène libérée annuellement dans l'atmosphère si toutes les bouteilles à base de PVC étaient incinérées, sachant que 50 % de HCl reste fixé dans les cendres ?

$$150\,000 \times 0,5 \times 0,526 = 39\,450 \text{ t.}$$

5 La pollution d'acide de l'atmosphère due à des activités humaines se répartit annuellement en :

- SO_2 : 2 200 000 t
- Oxydes d'azote : 1 500 000 t
- HCl : 100 000 t

Sachant que le tiers des bouteilles à base de PVC sont incinérées, quelle est en pourcentage la contribution de ces bouteilles à la pollution atmosphérique acide ?

$$\text{Pollution totale : } 2\,200\,000 \text{ t} + 1\,500\,000 + 100\,000 = 3\,800\,000 \text{ t}$$

$$\text{Pollution due aux bouteilles : } 39\,450 : 3 = 13\,150 \text{ t}$$

Contribution due aux bouteilles PVC à la pollution acide de l'atmosphère :

$$13\,150 : 3\,800\,000 = 0,35 \text{ \%}.$$

Remarque : les pollutions acides naturelles (exemples : orages, éruptions volcaniques) sont de même ordre de grandeur que celles dues à l'homme.

Référence : Concours national, 1988.

VI.3. Corrosion

Quel produit corrosif se forme lorsque on brûle du PVC ?

HCl.

Référence : Reims, 1986.

VI.4. Toxicité des gaz de combustion

Quel poison très violent observe-t-on dans la combustion de certains plastiques ?

Quelles matières plastiques brûlent en émettant des vapeurs toxiques ? De quel polymère la combustion

est-elle la plus dangereuses : PVC ? PE ? PS ? PP ? PUR ? PA ?

Parmi les matières plastiques suivantes, une seule brûle en dégageant des vapeurs toxiques. Laquelle ?
PE ? PVC ? PS ? PP ?

Les études menées plusieurs années par divers laboratoires spécialisés sous l'égide de la DGRST et de la Sécurité Civile, sur la combustion des matériaux naturels et synthétiques, ont montré que :

- En laboratoire à petite échelle, les produits de combustion sont extrêmement variés, voire inattendus, et dépendent très largement des conditions opératoires (pression, température, vitesse de balayage des gaz, excès ou défaut d'oxygène etc).*
- En vraie grandeur (pièce d'habitation normalisée) :*
 - Le toxique majeur dégagé par tous les matériaux naturels ou synthétiques est le monoxyde de carbone.*
 - Les fumées sont également très dangereuses (oedème du poumon)*
 - Des composés extrêmement toxiques comme l'acroléine, dégagés en petite quantité par la combustion du bois et de polymères ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, causent le décès rapide des animaux d'expérience.*
 - Le dégagement d'acide cyanhydrique est très faible pour la plupart des plastiques contenant de l'azote (en particulier il est plus faible pour les polyuréthannes que pour la soie ou la laine).*
 - Le dégagement de chlorure d'hydrogène par les plastiques chlorés n'intervient que longtemps après le début d'incendie, bien après que toute vie eût été rendue impossible par le monoxyde de carbone et l'élévation de température.*
 - Il n'est pas possible de prévoir la toxicité réelle d'un plastique au seul vu de sa formule, il faut se référer aux essais en vraie grandeur.*

NOTE DE LA REDACTION

Produits et procédés obsolètes et inappliqués

Il convient de signaler aux élèves que certains produits ou procédés, dont l'étude présente un intérêt pédagogique, ne sont pas ou ne sont plus du domaine industriel. Ainsi par exemple :

- La production de chlorure de vinyle (CVM) à partir d'acétylène est périmée.
- Les PCB ne sont plus utilisés comme plastifiants des matières plastiques depuis longtemps. Le phtalate de butyle a également disparu au profit des phtalates plus lourds.
- La polymérisation interfaciale des polyamides est un procédé de laboratoire facile et spectaculaire, mais non industriel.

Achevé d'imprimer

le 7 juillet 1990

sur les presses du Centre Régional
de Documentation Pédagogique
de l'Académie de Lyon
47, rue Philippe-de-Lassalle - 69316 LYON Cedex 04

