

ACADEMIE DE POITIERS  
XXIXEMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

*Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 16 Janvier 2013*

*Durée 2h : 14h-16h*

Thème : Chimie et Sport

**AVERTISSEMENT :**

*le sujet comporte deux parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.*

*Partie 1 Chimie organique*

*Partie 2 Chimie minérale*

*Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.*

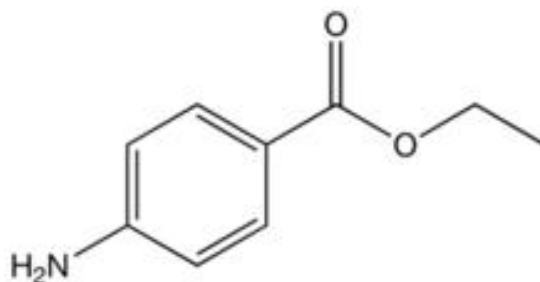
**CALENDRIER :**

*Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le **Mercredi 13 février 2013**. Les 5 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien à l'IUT à une date non encore fixée (convocation par mail). Le lauréat régional (ou les 2 lauréats) ira représenter notre région au concours national à Paris les 10, 11 et 12 Avril 2013.*

## Partie 1 : Synthèse de la benzocaïne

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est le principe actif de médicaments pouvant soulager la douleur. Par exemple, il est présent dans une pommade qui traite les symptômes de lésions cutanées (brûlures superficielles, érythèmes solaires).

Dans la suite de l'exercice, la benzocaïne sera notée E ; sa formule topologique est :



On se propose de préparer la benzocaïne en faisant réagir de l'acide 4-aminobenzoïque, noté ensuite HA, avec de l'éthanol, composé liquide à température ambiante.

L'équation de la réaction est :



### Mode opératoire

#### Première étape : estérification

- dans un ballon de 100 mL, introduire une masse  $m_{\text{HA}} = 2,60$  g de HA, solide constitué de cristaux blancs et un volume  $V = 35$  mL d'éthanol. Agiter doucement dans un bain de glace et ajouter peu à peu 4 mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique.
- chauffer à reflux pendant une heure, puis laisser revenir le mélange à température ambiante.

#### Deuxième étape : séparation de la benzocaïne

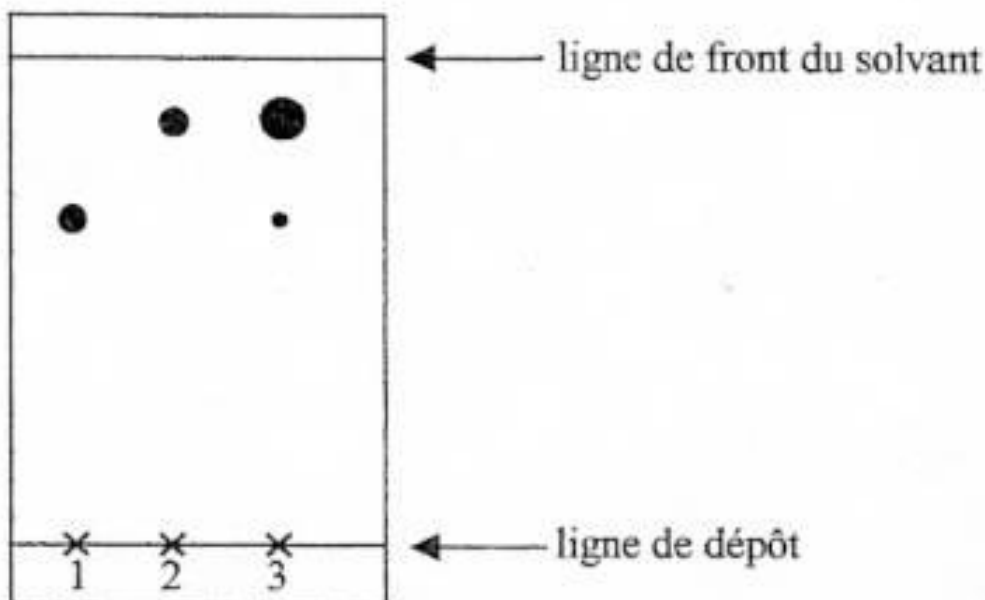
- verser le mélange très acide contenu dans le ballon dans un bécher et y ajouter peu à peu une solution saturée de carbonate de sodium en mélangeant le tout jusqu'à obtenir une solution ayant un pH voisin de 9. On observe un dégagement gazeux et la formation d'un précipité (sulfate de sodium) ;
- filtrer le mélange pour éliminer le précipité ;
- placer le filtrat dans une ampoule à décanter, rincer le bécher avec 30 mL d'éther que l'on ajoute au contenu de l'ampoule, agiter l'ampoule et laisser décanter ;
- récupérer la phase organique dans un erlenmeyer, rincer de nouveau la phase aqueuse avec 30 mL d'éther, agiter, laisser décanter et joindre la phase organique à celle déjà présente dans l'erlenmeyer ;
- ajouter un peu de chlorure de calcium anhydre au contenu de l'erlenmeyer, laisser au contact quelques minutes puis filtrer ;
- évaporer le solvant de la phase organique sous hotte ; une huile apparaît qui se solidifie dans un bain de glace ;
- filtrer sur büchner ; laver le solide obtenu à l'eau glacée, le sécher ;
- peser le solide obtenu.

### Troisième étape : vérification de la pureté du produit

Afin de vérifier la pureté du produit préparé, on effectue une chromatographie sur couche mince. Tous les échantillons à étudier sont d'abord dissous dans l'éthanol.

- réaliser les dépôts de gauche à droite dans l'ordre suivant : le dépôt 1 correspond à l'acide HA, le dépôt 2 à la benzocaïne pure, le dépôt 3 au solide obtenu à la fin de la deuxième étape ;
- placer la plaque dans une cuve de chromatographie contenant l'éluant ;
- après élution, sortir la plaque, repérer le front de solvant, sécher, révéler sous UV pour repérer les différentes taches.

Le chromatogramme obtenu après révélation est fourni ci- après.



### Données :

- Valeur de  $pK_A$  à  $25^\circ C$  :  $pK_A (HA(aq)/A^-(aq)) = 4,9$
- Quelques solubilités à  $25^\circ C$  :

Solubilité dans 100 mL	acide 4-aminobenzoïque	4-aminobenzoate de sodium	benzocaïne	éthanol	éther
d'eau	très faible	très soluble	très faible	infinie	7,5 g
d'éthanol	11,3 g	très faible	20,0 g	-	infinie
d'éther	8,2 g	très faible	14,3 g	infinie	-

- Masses volumiques : eau :  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$  ; éthanol :  $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$  ; éther :  $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

- Masses molaires moléculaires :

acide 4-aminobenzoïque :  $137,14 \text{ g/mol}$  ; benzocaïne :  $165,19 \text{ g/mol}$  ; éthanol :  $46 \text{ g/mol}$

## 1A. À propos de l'estérification

**1A1.** La benzocaïne est un ester. Ecrire sa formule semi-développée et entourer le groupe caractéristique justifiant l'appartenance à cette famille. Identifier le groupe amino et en justifier la position 4.

**1A2.** Écrire la formule semi-développée de l'acide 4-aminobenzoïque HA.

**1A3.** Définir la réaction d'estérification et en citer deux caractéristiques.

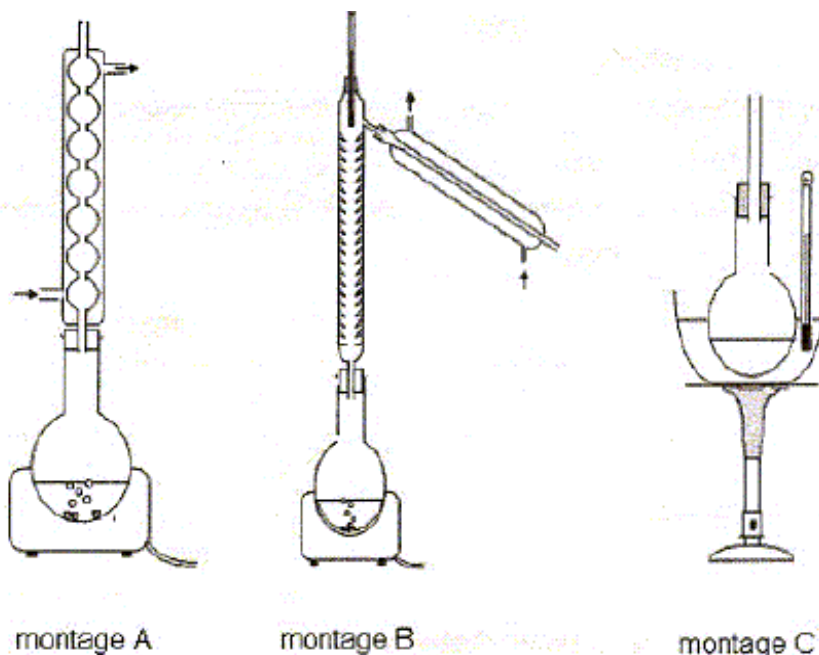
### Etude du mode opératoire

## 1B. À propos de la première étape.

**1B1.** Quel est le rôle des ions oxonium (= hydronium) apportés par l'acide sulfurique ?

**1B2.** Pourquoi faut-il chauffer ? Et pourquoi à reflux ?

**1B3.** Identifier, en justifiant votre choix, le montage à reflux parmi les montages suivants :



**1B4.** Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'éthanol est le réactif en excès. Quel est l'intérêt d'un tel excès dans ce type de transformation chimique ?

**1B5.** Dédire la quantité de matière de benzocaïne à obtenir dans ces conditions, puis la masse correspondante.

**1B6.** On obtient en pratique 2,3 g de benzocaïne. Calculer le rendement de la synthèse.

## 1C. À propos de la deuxième étape.

**1C1.** Quel est le caractère acido-basique de l'ion carbonate? Pourquoi ajouter la solution de carbonate de sodium ?

**1C2.** Quelle est l'espèce prédominante du couple  $\text{HA}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})$  présente dans le bécher après ajout de la solution de carbonate de sodium ? Justifier la réponse en représentant le diagramme de prédominance.

**1C3.** En déduire dans quelle phase se trouve cette espèce dans l'ampoule à décanter.

**1C4.** Faire le schéma annoté de l'ampoule à décanter. Préciser sur le schéma les différentes phases et ce qu'elles contiennent.

**1C5.** Quel est le rôle du chlorure de calcium ?

## 1D. À propos de la troisième étape.

**1D1.** Que peut-on dire du solide synthétisé au vu du chromatogramme ?

**1D2.** Calculer le rapport frontal de la benzocaïne.

**1D3.** Citer une autre technique permettant de vérifier la pureté d'un produit de synthèse.

## 1E. Analyse spectrale du produit de synthèse.

Lors de l'exploitation du spectre RMN fourni en annexe ci-dessous, les signaux suivants sont observés:

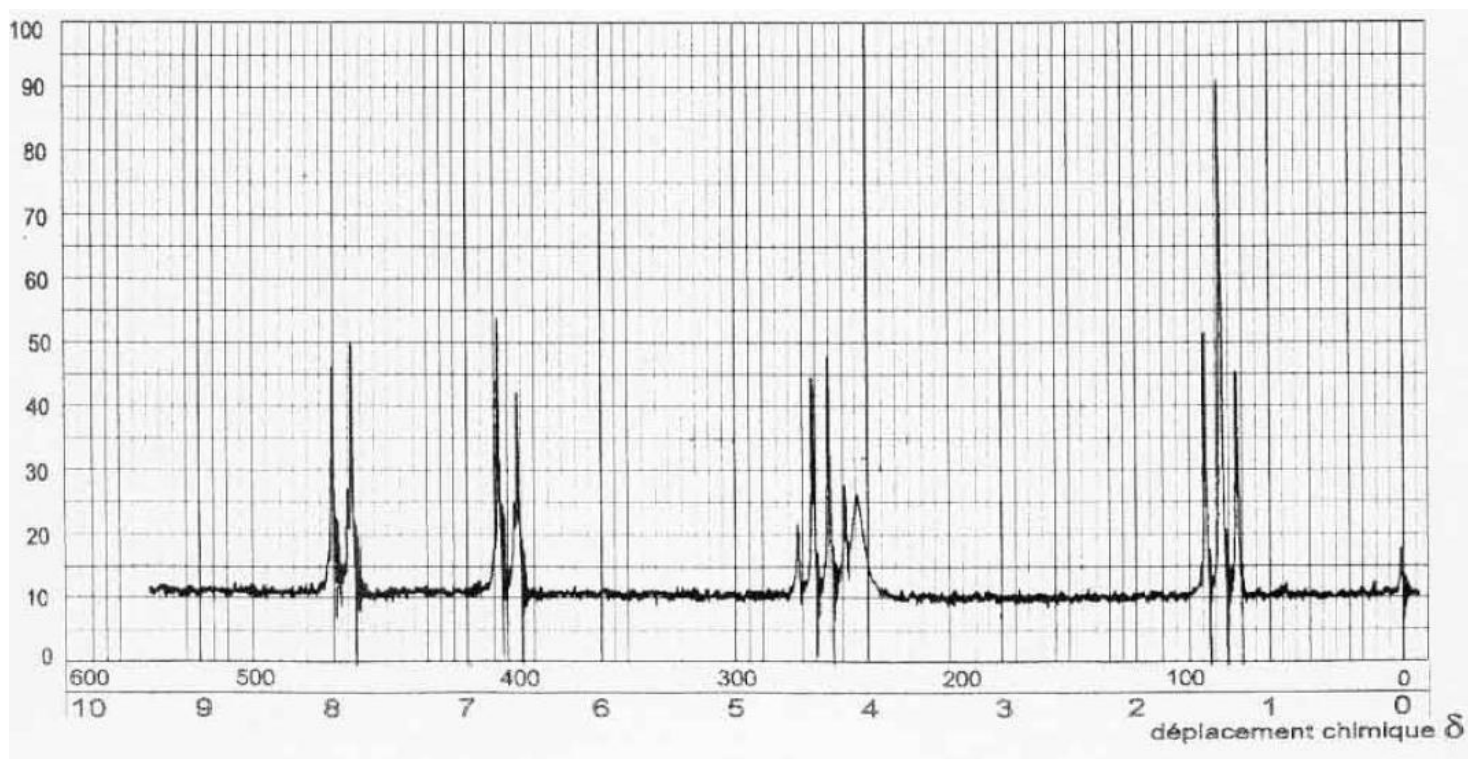
un multiplet, **3 H** à  $\delta = 1,35$  ppm ; un singulet, **2 H** à  $\delta = 4,1$  ppm ;

un multiplet, **2 H** à  $\delta = 4,3$  ppm ; un multiplet, **4 H** entre 6,6 et 8,1 ppm.

Comment appelle-t-on les multiplets à 1,35 ppm et 4,3 ppm ?

Attribuer sur la formule semi-développée les signaux observés aux différents hydrogènes ou groupements d'hydrogènes présents dans la molécule.

Annexe : spectre RMN de la benzocaïne



## Partie 2 : purification d'une eau de piscine

### Données :

Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C : 12,0 ; H : 1,0 ; O : 16,0

Acide hypochloreux : acide faible de  $\text{pK}_A$  ( $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ ) = 7,5 à 298 K

Numéros atomiques : oxygène :  $Z = 8$  ; Chlore :  $Z = 17$

Quelques couples oxydant /réducteur :

$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$  ;  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$  ;  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  ;  $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ;  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Energie de dissociation de liaison :  $D(\text{O}-\text{O}) = 157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $D(\text{O}=\text{O}) = 494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Equation d'état du gaz parfait :  $PV = nRT$  avec P en Pa, V en  $\text{m}^3$ , n en mol, T en K.

### PURIFICATION PAR TRAITEMENT AU DICHLORE

La dissolution du dichlore dans l'eau conduit notamment à la formation d'ion hypochlorite que contient aussi l'eau de Javel.

#### 2A. Structure et propriétés de quelques ions contenant l'élément chlore

**2A1.** Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de chlore.

**2A2.** A quelle famille chimique l'élément chlore appartient-il ? Citer 2 autres éléments de cette famille.

**2A3.** Écrire la formule de Lewis de l'acide hypochloreux.

**2A4.** Donner la géométrie de l'acide hypochloreux en utilisant la répulsion maximale des doublets.

**2A5.** Déterminer la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) de concentration molaire volumique  $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir de la définition de la constante d'acidité  $K_A$  et en supposant que l'acide est très faiblement dissocié.

**2A6.** L'hypothèse de la faible dissociation est-elle vérifiée ?

**2A7.** L'ion hypochlorite présente un pouvoir bactéricide assez faible contrairement à l'acide hypochloreux qui franchit plus efficacement la membrane cytoplasmique et bloque certaines activités enzymatiques de la cellule.

Dans quel domaine de pH serait-il judicieux de travailler ? Justifier la réponse à l'aide d'un diagramme de prédominance.

#### 2B. L'eau de Javel

L'eau de Javel est le désinfectant le plus communément utilisé pour éliminer des germes pathogènes. L'ion hypochlorite qu'elle contient permet d'assurer la sécurité sanitaire de l'eau de piscine par exemple.

L'eau de Javel a été découverte par le chimiste français Berthollet à la fin du XVIIIème siècle et était appelée à cette époque « lessive de Berthollet ».

L'eau de Javel est préparée industriellement par dissolution du dichlore dans une solution de soude (hydroxyde de sodium). Dans cette réaction, le dichlore se transforme à la fois en ions chlorure et en ions hypochlorite.

**2B1.** Écrire l'équation de la transformation du dichlore en ions chlorure.

**2B2.** Quelle est la nature de cette réaction? Justifier.

**2B3.** Écrire l'équation de la transformation du dichlore en ions hypochlorite en milieu acide puis en milieu basique.

**2B4.** Quelle est la nature de cette réaction? Justifier.

**2B5.** Ecrire le bilan de la réaction subie par le dichlore en milieu basique.

**2B6.** Dans cette réaction de préparation de l'eau de Javel le dichlore subit une réaction particulière: comment l'appelle-t-on ?

**2B7.** Comparer les concentrations des ions hypochlorite et chlorure dans l'eau de Javel.

## **2C. Dosage de l'eau de Javel**

**2C1.** L'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) réagit avec une solution d'iodure de potassium mis en excès. L'ion iodure, en milieu acide et en présence d'ions hypochlorite, donne du diiode ( $\text{I}_2$ ).

**2C11.** Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ?

**2C12.** Écrire les demi équations d'oxydo-réduction pour chaque couple mis en jeu.

**2C13.** En déduire l'équation de la réaction (réaction 1).

### **2C2. Principe du dosage :**

Le diiode issu de la réaction précédente est dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

**2C21.** Faire un schéma clairement annoté du montage utilisé.

**2C22.** Donner la définition de l'équivalence.

**2C23.** Comment repère-t-on l'équivalence ?

**2C24.** Écrire l'équation de la réaction de titrage (réaction 2).

**2C25.** Citer deux propriétés d'une réaction de titrage.

**2C26.** Sachant qu'à l'équivalence on a versé un volume  $V_1 = 21,1 \text{ mL}$  de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1 = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , calculer la quantité de matière du diiode formé au cours de la réaction 1. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

**2C27.** Sachant que le volume d'eau de Javel introduit initialement est  $V_2 = 2,00 \text{ mL}$ , calculer la concentration en  $\text{ClO}^-$  de cette solution commerciale.

Le degré chlorométrique français ( $^\circ\text{D}$ ) correspond au volume de dichlore gazeux en L, mesuré à  $0^\circ \text{ C}$  et sous  $10^5 \text{ Pa}$ , nécessaire à la préparation d'un litre d'eau de Javel suivant une transformation dont l'équation a été établie en **2B3**.

**2C28.** Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel utilisée.

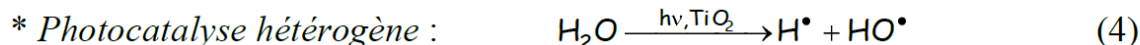
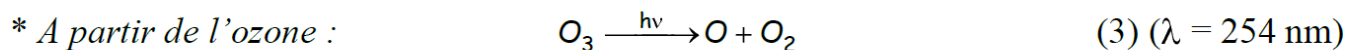
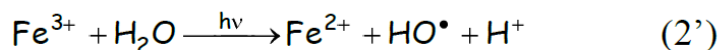
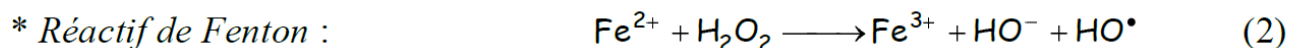
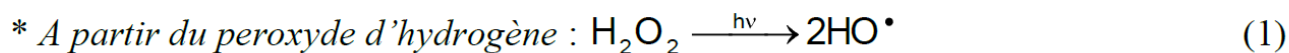
La chloration est certes une technique efficace et rentable mais elle a l'inconvénient de générer des substances de toxicité rémanente comme les PCB (polychlorobiphényles), les trihalométhanes, les chloroamines... Une autre voie de purification a été développée par utilisation de radicaux libres.

## TRAITEMENT PAR RAYONNEMENT UV

Les rayonnements éliminent entre autres des micropolluants bio-récalcitrants comme les ions ammonium, les ions nitrite, les métaux, les pesticides...

Il s'agit de générer des radicaux, composés très réactifs capables d'oxyder les polluants.

Le radical hydroxyle HO $\cdot$  permet d'amorcer la dégradation oxydante. Il peut être produit de plusieurs façons :



**2D1.** Donner la structure de Lewis du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

**2D2.** Connaissant l'énergie de dissociation de la liaison peroxy O-O, déterminer la longueur d'onde maximale dans le vide du rayonnement à utiliser pour la réaction (1). A quel domaine électromagnétique correspond ce rayonnement ?

**2D3.** Quel est le rôle de l'étape (2') ?

**2D4.** Comparer la longueur d'onde du rayonnement utilisé dans la réaction (3) à celle de la réaction (1). Interpréter

**2D5.** Justifier le terme de « *photocatalyse hétérogène* ».

L'étape (4) semble, actuellement, la plus efficace et surtout la moins dangereuse pour l'environnement. Elle permet de minéraliser (d'oxyder) certaines molécules organiques comme la propanone ou le 1,1,2-trichloroéthène en eau, dioxyde de carbone et chlorure d'hydrogène, molécules présentant moins de risques potentiels.

## FIN DE L'ÉPREUVE