

*Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 12 Janvier 2011*

*Durée 2h : 14h-16h*

Thème : Chimie et eau

**AVERTISSEMENT :**

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

*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 16 Février 2011. 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 6, 7 et 8 Avril 2011.*

## Partie 1 : A propos de conservateurs

L'acide benzoïque (E210), les benzoates de sodium (E211), de potassium (E212) et de calcium (E213) sont des conservateurs alimentaires utilisés pour leurs propriétés fongicides. Pour leur usage alimentaire, ils sont obtenus par synthèse.

Données :  $pK_A(C_6H_5CO_2H_{(aq)} / C_6H_5CO_2^-_{(aq)}) = 4,2$

Espèce chimique	Alcool benzylique	Permanganate de potassium	Benzoate de sodium	Acide benzoïque	Cyclohexane
Formule	$C_6H_5CH_2OH$	$KMnO_4$	$C_6H_5CO_2Na$	$C_6H_5CO_2H$	-
État physique à 20°C	liquide	solide	solide	solide	liquide
Masse molaire M ( $g \cdot mol^{-1}$ )	108	158	144	122	-
Masse volumique $\rho$ ( $g \cdot mL^{-1}$ )	1,05	-	-	-	0,78
Solubilité dans l'eau	faible	grande	grande	1,5g.L <sup>-1</sup> à 10°C 2,4g.L <sup>-1</sup> à 25°C 68g.L <sup>-1</sup> à 95°C	insoluble
Solubilité dans le cyclohexane	grande	insoluble	insoluble	très faible	-

### 1.A Étude du couple acide benzoïque / ion benzoate ( $C_6H_5CO_2H_{(aq)} / C_6H_5CO_2^-_{(aq)}$ )

1.A.1 Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.

1.A.2 Écrire la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

1.A.3 Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

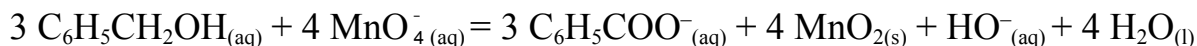
### 1.B Synthèse du benzoate de sodium : oxydation de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ par le permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu basique

*Mettre dans un ballon :*

- 100 mL de solution aqueuse de soude à 0,40 mol.L<sup>-1</sup> ;
- 2,50 mL d'alcool benzylique ;
- 4,50 g de permanganate de potassium ;
- quelques grains de pierre ponce.

*Réaliser un montage à reflux et chauffer à ébullition douce pendant 20 min. Il apparaît un précipité marron de dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .*

L'équation de la réaction notée (1) s'écrit :



Après refroidissement, filtrer le mélange à l'aide d'un filtre büchner : le filtrat obtenu est incolore. Verser le filtrat dans une ampoule à décanter, y ajouter environ 40 mL de cyclohexane, agiter et dégazer plusieurs fois, laisser reposer : on recueille la phase contenant le benzoate de sodium en solution.

**1.B.1** Annoter le schéma du montage à reflux sur la feuille réponse.

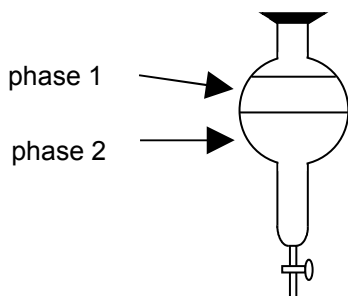
Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

**1.B.2** Quel composé recueille-t-on sur le filtre du büchner ? Justifier.

**1.B.3** Déterminer la quantité de matière initiale des deux réactifs, l'alcool et l'ion permanganate.

**1.B.4** Compléter (numériquement quand c'est possible) le tableau d'avancement sur la feuille réponse sachant que la réaction est totale. Quel est le réactif limitant ?

**1.B.5** Donner le nom des phases 1 et 2 notées sur le schéma ci-dessous et leur composition. Justifier.



### 1.C Obtention de l'acide benzoïque

On récupère la phase contenant le benzoate de sodium dans un erlenmeyer qu'on place dans de la glace pilée. On verse alors prudemment de l'acide chlorhydrique concentré ( $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{Cl}^-_{\text{aq}}$ ) jusqu'à cristallisation totale de l'acide benzoïque selon la réaction d'équation :



**1.C.1** Pourquoi est-il intéressant de laisser l'erlenmeyer dans la glace ?

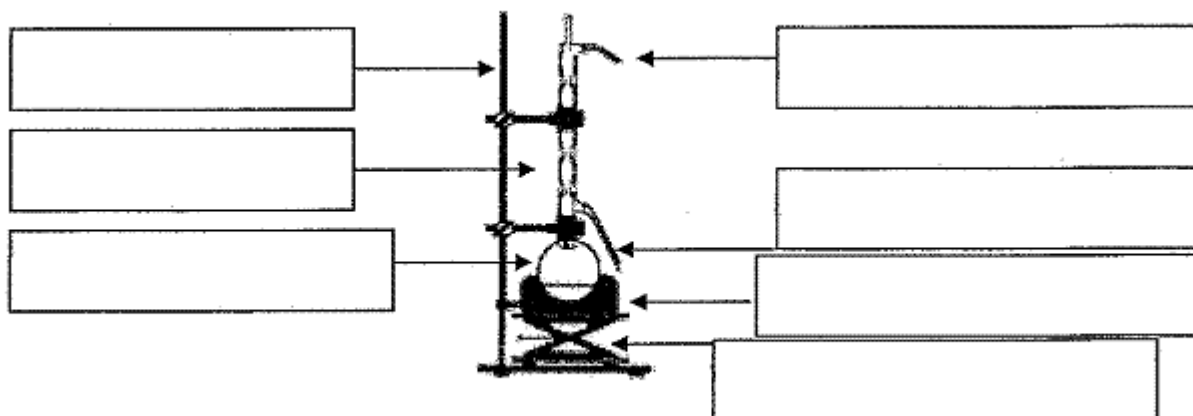
**1.C.2** Déterminer la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que l'on peut obtenir.

On filtre et on rince à l'eau froide les cristaux obtenus. Après séchage, on obtient :  $m = 1,20 \text{ g}$ .

**1.C.3** Citer une méthode permettant d'identifier et de vérifier la pureté de l'acide formé.

**1.C.4** Le solide obtenu étant pur, déterminer le rendement  $\eta$  de la synthèse réalisée.

ANNEXE DE LA PARTIE 1 (ne pas utiliser, utiliser la feuille réponse)



*Document 1 : montage à reflux*

Équation chimique		$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + 4 \text{MnO}_4^- = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + 4 \text{MnO}_2 + \text{OH}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$					
		(aq)	(aq)	(aq)	(s)	(aq)	(l)
État du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol = $10^{-3}$ mol)					
État initial	0					excès	solvant
État intermédiaire	x					excès	solvant
État final si la réaction est totale	$X_{\text{max}}$					excès	solvant

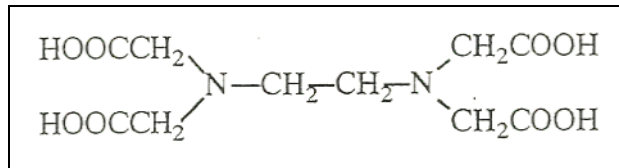
*Document 2 : tableau d'avancement*

## Partie 2 : Détermination de la dureté d'une eau minérale

### 2.A Etude préliminaire

#### Complexation par l'EDTA

L'EDTA est l'acide éthylène diaminetétraacétique de formule :

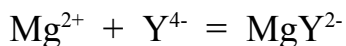
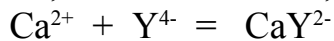


C'est un tétraacide que l'on note couramment  $\text{H}_4\text{Y}$ , mais le terme EDTA est utilisé également pour désigner indifféremment  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  ou  $\text{Y}^{4-}$ .

Dans la pratique on utilise plutôt le sel disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  qui est soluble dans l'eau, alors que  $\text{H}_4\text{Y}$  ne l'est pas.

Les constantes d'acidité du tétraacide sont telles que :  $\text{pK}_A = 2,0 ; 2,7 ; 6,2$  et  $10,3$ .

L'EDTA, sous la forme  $\text{Y}^{4-}$ , forme des complexes avec les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  :



Le complexe  $\text{CaY}^{2-}$  est plus stable que  $\text{MgY}^{2-}$ .

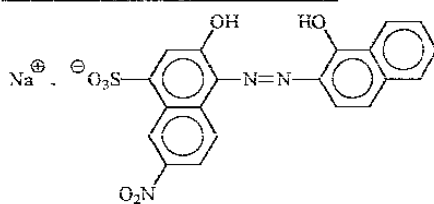
Les réactions de complexation de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont rapides, quasi-totales et donnent uniquement les produits indiqués ci-dessus. On pourra donc utiliser ces réactions pour la réalisation d'un dosage direct.

#### Indicateur de fin de réaction

L'EDTA ainsi que les complexes  $\text{CaY}^{2-}$  et  $\text{MgY}^{2-}$  formés sont incolores. On utilisera donc un indicateur coloré tel que le Noir d'Eriochrome T (NET) ou l'indicateur de Patton et Reeder.

◆ Les principaux indicateurs colorés utilisés en complexométrie sont :

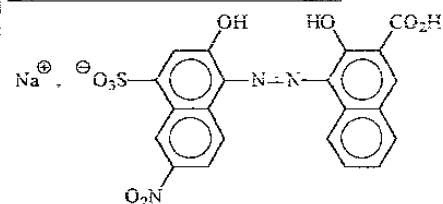
##### Noir d'Eriochrome T noté NET



Le NET est un diacide ( $\text{pK}_{A1} = 6,3$  et  $\text{pK}_{A2} = 11,6$ ) qui a les caractéristiques suivantes :

- ◆ Il est bleu dans les solutions de pH compris entre 7 et 11, sous la forme non complexée I,
  - ◆ Il est rouge sous la forme complexée MI.
- Il complexe par exemple dans des domaines convenables de pH les ions calcium et magnésium.

##### Indicateur de Patton et Reeder



Cet indicateur présente les caractéristiques suivantes :

- ◆ Il est bleu sous la forme non complexée I,
  - ◆ Il est rouge sous la forme complexée avec les ions calcium si  $\text{pH} > 12$ .
- Il ne réagit pas avec les ions magnésium.**

Ces indicateurs peuvent être utilisés pour visualiser la fin du dosage par l'EDTA car :

- ils forment des complexes **colorés** avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Mais ces complexes sont **moins stables** que  $\text{CaY}^{2-}$  ou  $\text{MgY}^{2-}$ .
- dans l'eau minérale à doser, dans laquelle on a introduit un peu d'indicateur, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  se trouvent pour la presque totalité sous forme libre et pour une infime partie sous forme complexée par l'indicateur : la solution sera colorée.
- lors du dosage, l'EDTA ajouté complexe d'abord les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  libres, puis détruit les complexes colorés formés avec l'indicateur, pour former les complexes  $\text{CaY}^{2-}$  et  $\text{MgY}^{2-}$  plus stables. La solution change alors de couleur et l'équivalence est ainsi repérée.

**2.A.1** Tracer le diagramme de prédominance de l'EDTA en fonction du pH.

**2.A.2** Donner la formule semi-développée de la tétrabase  $\text{Y}^{4-}$ .

**2.A.3** Dans quel domaine de pH doit-on placer le mélange réactionnel pour que  $\text{Y}^{4-}$  soit la forme majoritaire de l'EDTA ?

## **2.B Réalisation du dosage**

### Dosage des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$

La dureté totale  $D$  d'une eau est sa concentration globale en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  :

$$D = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

$D$  s'exprime en degré hydrotimétrique noté TH :  $1 \text{ TH} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Manipulation :

On prélève  $V_E = 20,0 \text{ mL}$  d'eau minérale Vittel à laquelle on ajoute  $5,0 \text{ mL}$  de solution tampon à  $\text{pH} = 10$  et un comprimé pré-dosé d'indicateur coloré, on agite jusqu'à dissolution du comprimé.

On dose l'eau minérale avec une solution d'EDTA de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume versé à l'équivalence est  $V_1 = 13,5 \text{ mL}$ .

**2.B.1** Quel est l'indicateur coloré approprié pour doser les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  parmi les deux cités ? Justifier.

**2.B.2** Quel est le rôle de la solution tampon ?

**2.B.3** Quel changement de couleur observe-t-on à l'équivalence ? Justifier.

**2.B.4** Ecrire les réactions de dosage ayant lieu.

**2.B.5** En déduire la relation entre les quantités de matière de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Y}^{4-}$  apportées à l'équivalence.

**2.B.6** Etablir l'expression littérale de la dureté totale  $D$  de l'eau en fonction de  $V_1$ ,  $V_E$  et  $c$ .

**2.B.7** Calculer la dureté totale de cette eau en TH.

### Dosage des ions $\text{Ca}^{2+}$

La dureté calcique d'une eau  $D_C$  est sa concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  :  $D_C = [\text{Ca}^{2+}]$  ; elle s'exprime également en TH.

Manipulation :

On prélève à nouveau  $V_E = 20,0$  mL d'eau minérale Vittel à laquelle on ajoute 3,0 mL de soude à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (pour avoir un mélange de  $\text{pH} > 12$ ) et un comprimé prédosé d'indicateur coloré et on agite jusqu'à dissolution du comprimé.

On dose l'eau minérale avec une solution d'EDTA de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_2 = 10,1$  mL.

**2.B.8** Quel est l'indicateur coloré approprié ? Justifier.

**2.B.9** Quel changement de couleur observe-t-on à l'équivalence ? Justifier.

**2.B.10** Ecrire la réaction de dosage ayant lieu.

**2.B.11** Etablir l'expression littérale de la dureté calcique de cette eau en fonction de  $V_2$ ,  $V_E$  et  $c$ .

**2.B.12** Calculer la dureté calcique de cette eau en TH.

**2.B.13** Déduire des 2 dosages la valeur de  $[\text{Mg}^{2+}]$  dans l'eau de Vittel analysée.

**2.B.14** Calculer les concentrations massiques de chacun de ces ions et comparer les résultats aux indications de l'étiquette de la bouteille de Vittel.

Données :

$$M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

Indications de l'étiquette de l'eau Vittel :  $\text{Ca}^{2+}$  :  $202 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $\text{Mg}^{2+}$  :  $43 \text{ mg.L}^{-1}$

### Partie 3 : Extraction de l'acide benzoïque

**Sécurité :** l'acide benzoïque a une odeur forte et est facilement inflammable. Irritant.

#### Données physico-chimiques :

Couples acide - base :  $pK_{A1} (C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,2$

$pK_{A2} (H_3O^+ / H_2O) = 0,0$

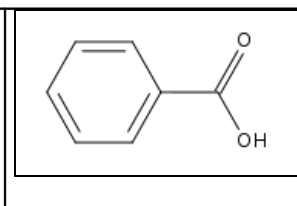
$pK_{A3} (H_2O / HO^-) = pK_e = 14,0$

Masse molaire de l'acide benzoïque :  $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau :  $s = 2,4 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

#### 3.A Présentation

L'acide benzoïque est un solide blanc moléculaire. La molécule étant très peu polaire, ce solide est peu soluble dans l'eau mais beaucoup plus soluble dans les solvants organiques (éther, dichlorométhane).

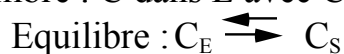


**3.A.1** Représenter la formule générique d'un acide carboxylique en représentant un groupe alkyle par la lettre R.

On se propose d'extraire de l'acide benzoïque en solution aqueuse avec un solvant S. Les teneurs en acide benzoïque de la solution initiale et des couches aqueuses obtenues après les extractions sont déterminées par dosage, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+$ ,  $HO^-$ ).

**3.A.2** Expliquer le principe d'une extraction liquide-liquide.

**3.A.3** Soit C un composé soluble à la fois dans l'eau E et dans un solvant S non miscible à l'eau. Les deux solutions étant en présence l'une de l'autre, définir le coefficient de partage noté K de l'équilibre : C dans E avec C dans S.



#### 3.B Extraction simple

**Choix du solvant :** on veut extraire l'acide benzoïque à l'aide d'un solvant approprié. On dispose de trois solvants : dichlorométhane, éthanol et éther éthylique. Dans un livre de chimie, on a trouvé les données suivantes :

Propriétés du solvant S	eau	dichlorométhane	éthanol	éther éthylique
solubilité de $C_6H_5COOH$ dans S	faible	moyenne	bonne	bonne
densité	1,0	1,2	0,8	0,6
miscibilité dans l'eau		non miscible	miscible	non miscible
danger		irritant	inflammable	inflammable



**3.B.1** Quel solvant faut-il choisir pour l'extraction de l'acide benzoïque ? Justifier. Par la suite le solvant choisi sera désigné par la lettre S.

Etape n°1 : Détermination de la concentration d'acide benzoïque.

On réalise le dosage de l'acide benzoïque contenu dans la solution par une solution de soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en opérant sur une prise d'essai de 1,0 mL avec une pipette jaugée et en ajoutant quelques gouttes d'indicateur coloré de phénolphtaléine. On note  $V_{\text{Be}0}$  le volume équivalent.  $V_{\text{Be}0} = 11,5 \text{ mL}$ .

**3.B.2** Ecrire la réaction du dosage. On notera l'acide benzoïque AH.

**3.B.3** Déterminer alors la concentration d'acide benzoïque  $C_{A0}$  dans la solution aqueuse.

Etape n°2 : Extraction

Dans une ampoule à décanter de 250 mL, on introduit  $V_E = 40,0 \text{ mL}$  de solution d'acide benzoïque à l'aide d'une pipette jaugée et  $V_S = 20,0 \text{ mL}$  de solvant S à l'aide d'une éprouvette graduée. On agite pendant au moins 5 minutes en veillant à dégazer de temps en temps. On repose l'ampoule sur son support. Le papier pH indique un pH entre 3 et 4.

**3.B.4** Faire un schéma représentant les positions des deux phases dans l'ampoule à décanter et indiquer leurs compositions avec les espèces chimiques majoritaires et minoritaires dans chaque phase. Il faut justifier votre réponse.

Etape n°3 Détermination de la concentration d'acide benzoïque après extraction.

On dose l'acide restant en solution aqueuse avec la même solution de soude de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en opérant avec une pipette jaugée sur une prise d'essai de 20,0 mL. On note  $V_{\text{Be}1}$  le volume équivalent.  $V_{\text{Be}1} = 4,1 \text{ mL}$ .

**3.B.5** Quelle est la concentration en acide  $C_{A1}$  dans la solution aqueuse après extraction simple ? En déduire la quantité d'acide  $n_1$  présente dans 40 mL de la solution aqueuse après extraction.

**3.B.6** Calculer la quantité d'acide  $n_0$  présente initialement dans les 40 mL de la solution aqueuse.

**3.B.7** Exprimer la quantité  $n_S$  d'acide extraite par le solvant S en fonction de  $n_0$  et  $n_1$ . Calculer cette valeur.

**3.B.8** Exprimer le coefficient de partage K. Calculer sa valeur.

**3.B.9** Le rendement R d'une extraction est défini comme le quotient de la quantité de soluté extrait  $n_S$  par la quantité totale de soluté présent initialement  $n_0$ . Calculer ce rendement R.

### 3.C Extraction multiple

Le but de cette manipulation est de comparer l'efficacité d'une simple extraction avec un grand volume de solvant, et de plusieurs extractions successives avec chaque fois un volume de solvant plus faible, le volume total de solvant utilisé étant identique.

On reprend  $V_E = 40,0$  mL de solution aqueuse mais on procède ici à deux extractions successives avec à chaque fois  $V_S = 10,0$  mL de solvant S. Après la première extraction, on récupère 10 mL d'une phase organique notée  $S_{org}$ . On reprend ensuite la phase aqueuse et on réalise une seconde extraction. On récupère alors 10 mL d'une phase organique  $S'_{org}$ . On réunit ensuite les deux phases  $S_{org}$  et  $S'_{org}$ .

**3.C.1** On note  $n_0$  la quantité initiale d'acide benzoïque présent dans la solution aqueuse. Démontrer que la quantité de matière d'acide benzoïque  $n_{1S}$  dans la phase organique après la première extraction a pour expression :

$$n_{1S} = K n_0 V_S / (K V_S + V_E)$$

La valeur du coefficient de partage  $K$  étant de 110, calculer la valeur de  $n_{1S}$  en fonction de  $n_0$ .

**3.C.2** Exprimer la quantité d'acide restante dans la phase aqueuse  $n_{1E}$  en fonction de  $n_0$ .

**3.C.3** Exprimer la quantité de matière d'acide benzoïque  $n_{2S}$  dans la phase organique après la deuxième extraction en fonction de  $n_0$  en supposant que le coefficient de partage  $K$  est constant.

**3.C.4** Calculer la quantité totale d'acide benzoïque extraite en fonction de  $n_0$ .

**3.C.5** En déduire le rendement de cette extraction multiple. Commenter le résultat.

### 3.D Influence du coefficient de partage sur le rendement d'une extraction

On veut étudier l'influence du coefficient de partage sur le rendement d'une extraction. Pour cela, on veut comparer les extractions de solutions aqueuses d'acide benzoïque et d'acide propanoïque par le même solvant S. On extrait un volume  $V_E$  de solution aqueuse, à l'aide d'un volume  $V_S$  de solvant S en une seule opération. On notera  $K$  le coefficient de partage.

**3.D.1** A l'aide de la question **3.C.1**, exprimer le rendement d'une extraction simple en fonction de  $K$ ,  $V_E$  et  $V_S$ .

**3.D.2** Comparer les rendements pour les deux extractions.

On donne :  $K$  (ac propanoïque) = 3 ;  $K$  (ac benzoïque) = 110 ;  $V_E = 20$  mL ;  $V_S = 20$  mL.

**3.D.3** Conclure sur l'influence du coefficient de partage sur l'extraction.

**FIN DE L'EPREUVE**