

35^{es} ● LYMPIADES DE CHIMIE

PROTECTION DURABLE DU MOBILIER URBAIN METALLIQUE

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET

DOCUMENT DESTINÉ AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 6 pages.

NOTES IMPORTANTES

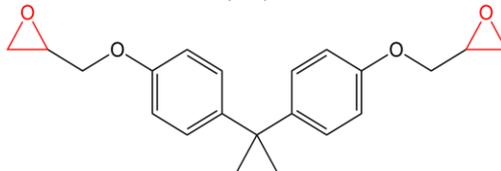
- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats commenceront obligatoirement par la partie A.*
- *Les parties A et B sont indépendantes.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

Introduction :

Les alliages de fer sont omniprésents en ville, dans le mobilier urbain, les lampadaires ou la signalisation routière. Ce métal nécessite une protection antirouille généralement peu esthétique. Celle-ci est donc fréquemment recouverte par une couche de finition colorée et durable. Actuellement, le thermolaquage est le procédé le plus efficace et le plus écologique, puisqu'il n'implique pas de solvant. Par exemple, une laque époxydique sera préparée avec un précurseur diépoxyde et un durcisseur polynucléophile, typiquement une diamine.

Un des précurseurs utilisés couramment est le DGEBA qui porte deux fonctions époxydes (en rouge ci-après) :



Nous vous proposons :

- dans une première partie, de réaliser l'étape d'époxydation, c'est-à-dire la synthèse d'un précurseur diépoxyde dont le squelette carboné provient d'une molécule modèle difonctionnelle appelée (+)-limonène,
- dans une deuxième partie, de déterminer, par titrage, la pureté du réactif ayant servi à la préparation des époxydes, à savoir l'hydrogénoperoxymonosulfate de potassium ($1 \text{ KHSO}_5 \cdot 0,5 \text{ KHSO}_4 \cdot 0,5 \text{ K}_2\text{SO}_4$) commercialisé sous le nom d'Oxone[®],
- dans une troisième et dernière partie, d'analyser votre mélange brut de réaction par chromatographie sur couche mince et chromatographie en phase gazeuse.

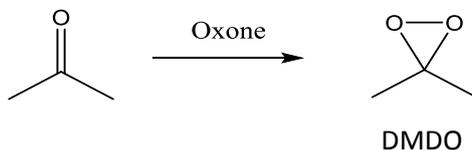
Les trois parties seront impérativement réalisées dans cet ordre.

A. Epoxydation du limonène

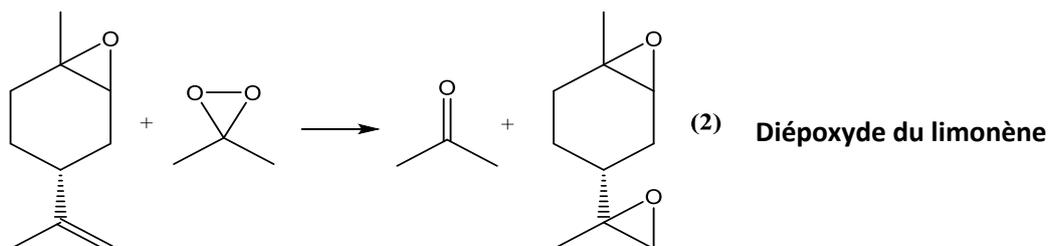
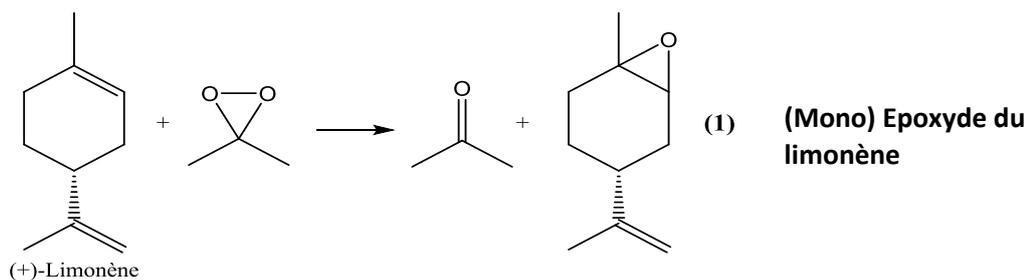
Document 01 – Présentation de la réaction d'époxydation du limonène

Le réactif permettant les réactions d'époxydation, appelé diméthylidioxirane (DMDO), n'est pas disponible dans le commerce car il est très instable. Il est formé directement dans le milieu réactionnel par action de l'Oxone[®] sur l'acétone (propanone).

Réaction préliminaire : synthèse du DMDO



Réactions d'époxydation



Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'une olive magnétique, introduire une masse prépesée de 5,50 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 20 mL d'eau distillée.
- Disposer une ampoule de coulée isobare de 50 mL et un réfrigérant sur le ballon. Refroidir ensuite la suspension à 10 °C à l'aide d'un bain d'eau froide, sous agitation modérée.
- Parallèlement, dans un erlenmeyer de 100 mL, préparer une solution de 9,22 g (masse prépesée) d'Oxone® dans 38 mL d'eau distillée. Agiter doucement l'erlenmeyer bouché pour faciliter la dissolution du solide.
- Introduire dans le ballon 1,362 g de (+)-limonène (masse prépesée), 10 mL d'acétone et 10 mL d'éther.
- Quand l'Oxone® est entièrement dissous, introduire la solution dans l'ampoule de coulée.
- Ajouter la solution d'Oxone® *goutte à goutte* au mélange réactionnel, sous agitation à la vitesse maximale sur une durée de 20 minutes (la vitesse d'addition doit être la plus régulière possible).
- Une fois l'addition terminée, poursuivre l'agitation à la vitesse maximale durant 60 minutes, en laissant remonter la température du bain d'eau froide (noter la température du bain tous les quarts d'heure).

Pendant ce temps, on passera obligatoirement à la partie B.

Appel n° 01 : À l'aide des données physico-chimiques fournies et du matériel disponible, élaborer un protocole permettant d'isoler les produits de la réaction.

Après accord de l'examineur, mettre en œuvre le protocole distribué à l'issue de l'appel.

A l'issue de l'épreuve, les correcteurs évaporeront le solvant à l'évaporateur rotatif pour obtenir la masse réelle de brut de réaction.

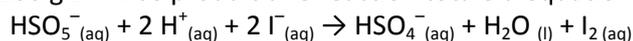
B. Détermination de la pureté de l'Oxone® utilisé

Partie à réaliser pendant le temps de reflux de la partie A

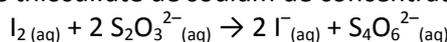
On propose dans cette partie de déterminer la pureté de l'Oxone® utilisé dans la synthèse précédente. Pour cela, on réalise un titrage indirect de l'Oxone® (1 KHSO₅ · 0,5 KHSO₄ · 0,5 K₂SO₄).

Document 02 - Mode opératoire

- Préparer précisément 100 mL d'une solution aqueuse d'Oxone® en dissolvant la masse *m* prépesée, fournie par l'examineur à l'issue de l'appel n°02 ci-après.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 25 mL de cette solution d'Oxone®. A l'aide des dispensettes collectives, ajouter environ 10 mL de solution d'acide sulfurique à 1 mol·L⁻¹ et environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 100 g·L⁻¹. Il se produit une réaction totale d'équation :



- Le diiode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration égale à 0,025 mol·L⁻¹. La réaction de titrage est :



Appel n°02 : Estimer la masse *m* d'Oxone® à utiliser pour la préparation des 100 mL de solution aqueuse d'Oxone®.

Mettre en œuvre le protocole décrit dans le document 02.

Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la pureté de l'Oxone® utilisé.

C. Analyse du déroulement de la réaction et du produit brut par chromatographie

1. Analyse du brut de réaction par Chromatographie sur Couche Mince

Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Réaliser une CCM avec les dépôts suivants, dans cet ordre, en faisant en sorte que le diamètre des taches de dépôt ne dépasse pas 2 mm :
 - Solution de référence S_1 , mélange (fourni) de monoépoxyde et de diépoxyde du limonène dans les proportions molaires 2/1
 - Solution de produit brut fabriquée et ayant séché sur le sulfate de sodium anhydre
 - Solution de référence S_2 , mélange (fourni) de monoépoxyde et de diépoxyde du limonène dans les proportions molaires 1/1
 - Solution de produit brut fabriquée et ayant séché sur le sulfate de sodium anhydre en triplant la quantité déposée (piquer trois fois)
 - Solution de référence S_3 , mélange (fourni) de monoépoxyde et de diépoxyde du limonène dans les proportions molaires 1/2

L'éluant est un mélange fourni pentane/éther 85/15.

- Apporter la plaque au responsable de salle qui réalisera la révélation par immersion dans une solution acide de vanilline suivie d'un chauffage vers 120-150 °C.

Analyser la plaque de CCM obtenue, en particulier en indiquant comment vous évaluez la composition de votre produit brut relativement à celles des solutions de référence S_1 , S_2 et S_3 .

2. Analyse du déroulement de la réaction par Chromatographie en Phase Gazeuse

Document 03 – Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse

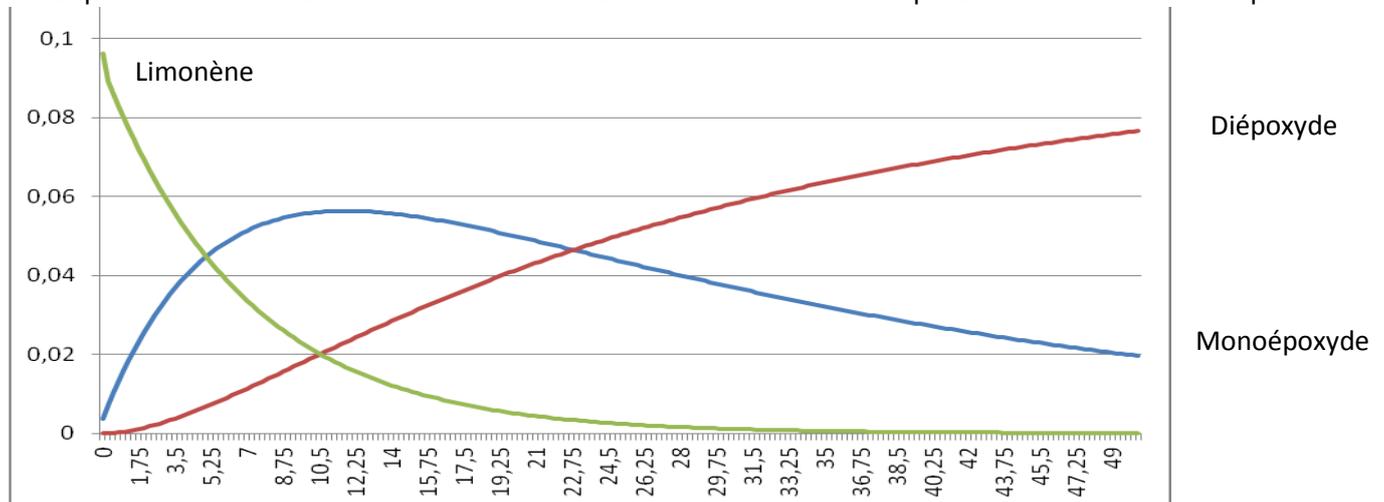
Tout comme la Chromatographie sur Couche Mince (CCM), la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) a pour objectifs la séparation et l'identification des constituants d'un mélange.

En CPG, le mélange étudié, injecté dans un four, est porté à une température permettant sa vaporisation puis transporté par un gaz porteur inerte (jouant un rôle assimilable à celui de l'éluant en CCM) qui va le transporter à travers une phase stationnaire (jouant un rôle assimilable à celui de la plaque en CCM). Dans le cas présent, la durée pour traverser cette phase stationnaire sera différente pour chaque composant (on parle de temps de rétention) qui est détecté à la sortie de l'appareil.

Chaque espèce chimique détectée correspond à un pic sur le chromatogramme. Les aires de ces pics permettent de déterminer les proportions des constituants du mélange : en première approximation, on considèrera que l'aire de chaque pic est proportionnelle à la quantité de matière de l'espèce correspondante.

Document 04 – Suivi cinétique de la réaction d'époxydation du limonène

On dispose des courbes d'évolution des concentrations du limonène et des produits en fonction du temps :



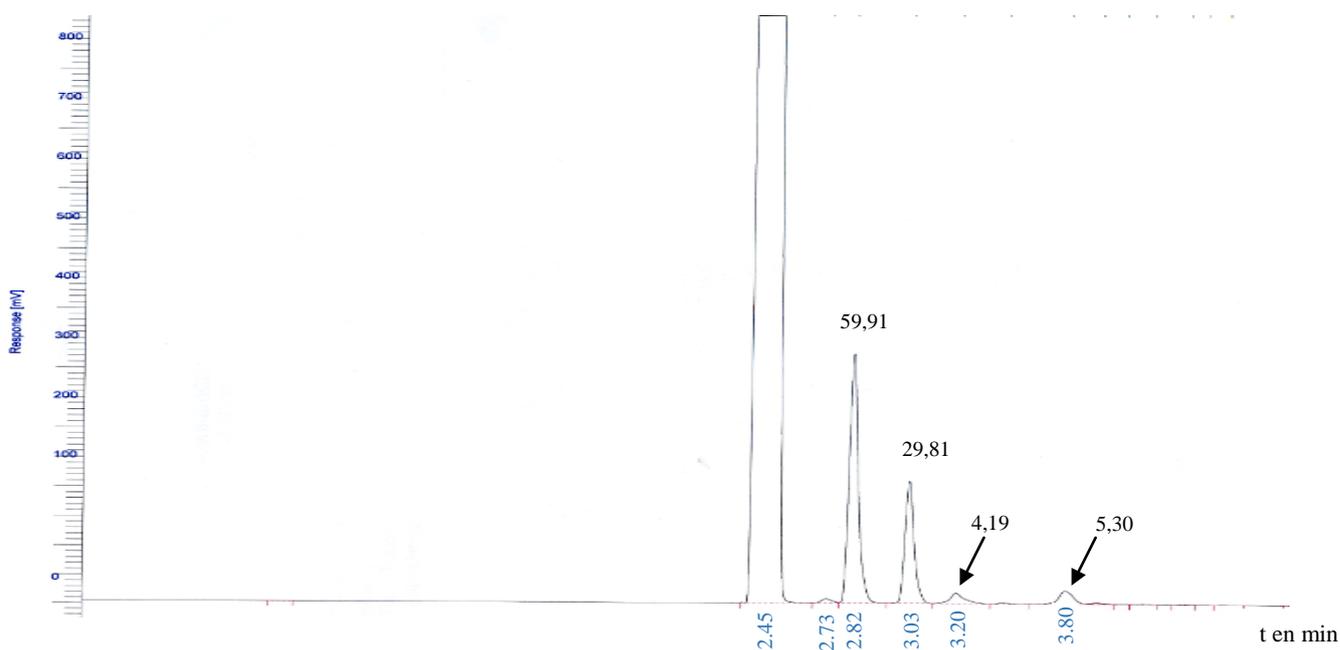
Les valeurs fournies sur les axes sont données en unités arbitraires.

Sont fournis ci-dessous 4 chromatogrammes obtenus par CPG à des instants différents de la réaction mise en œuvre dans la partie A. L'axe horizontal situé au-dessus de chaque chromatogramme représente le temps, exprimé en minutes. Dans les conditions de la CPG effectuée ici, on mesure les temps de rétention suivants :

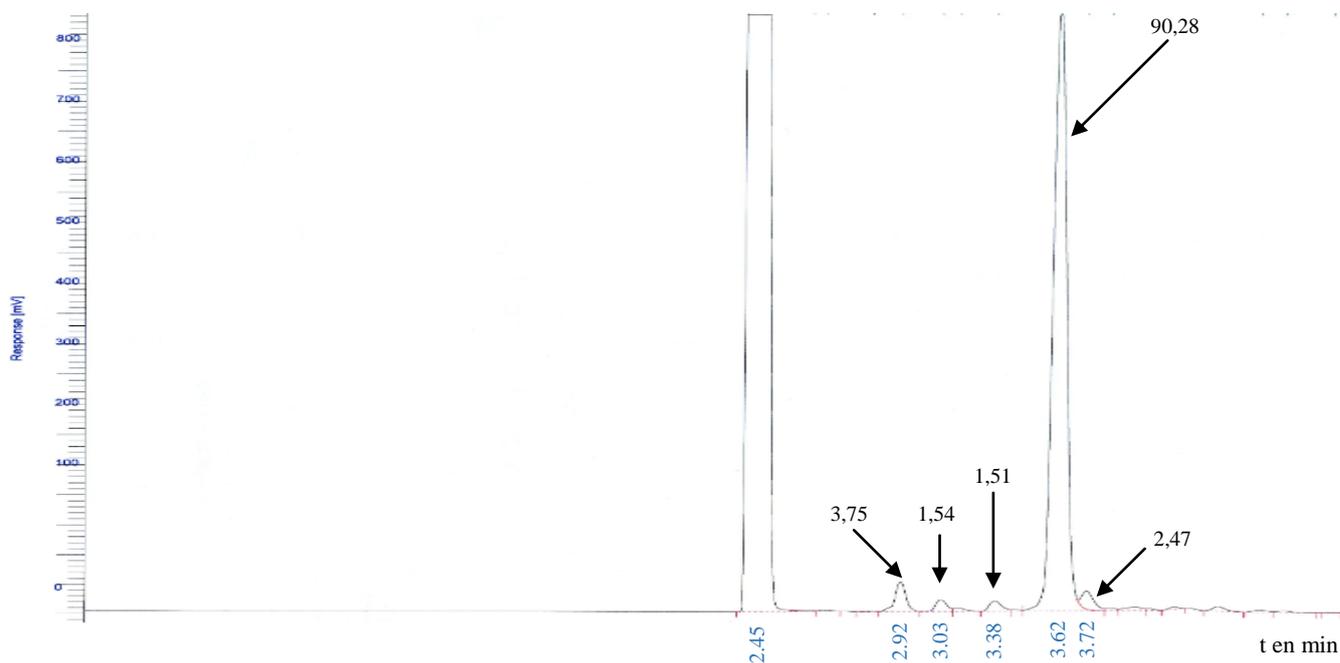
Molécule étudiée	Temps de rétention
Ether (utilisé comme solvant)	Voisin de 2,45 min
Limonène	Voisin de 2,80 min
Monoépoxyde du limonène	Voisin de 3,05 min
Diépoxyde du limonène	Voisin de 3,60 min

Sur chaque chromatogramme vous sont données les aires correspondant à chaque pic. Ces aires sont données en unités arbitraires. Outre les espèces ci-dessus, les chromatogrammes indiquent des espèces secondaires qui ne seront pas prises en compte.

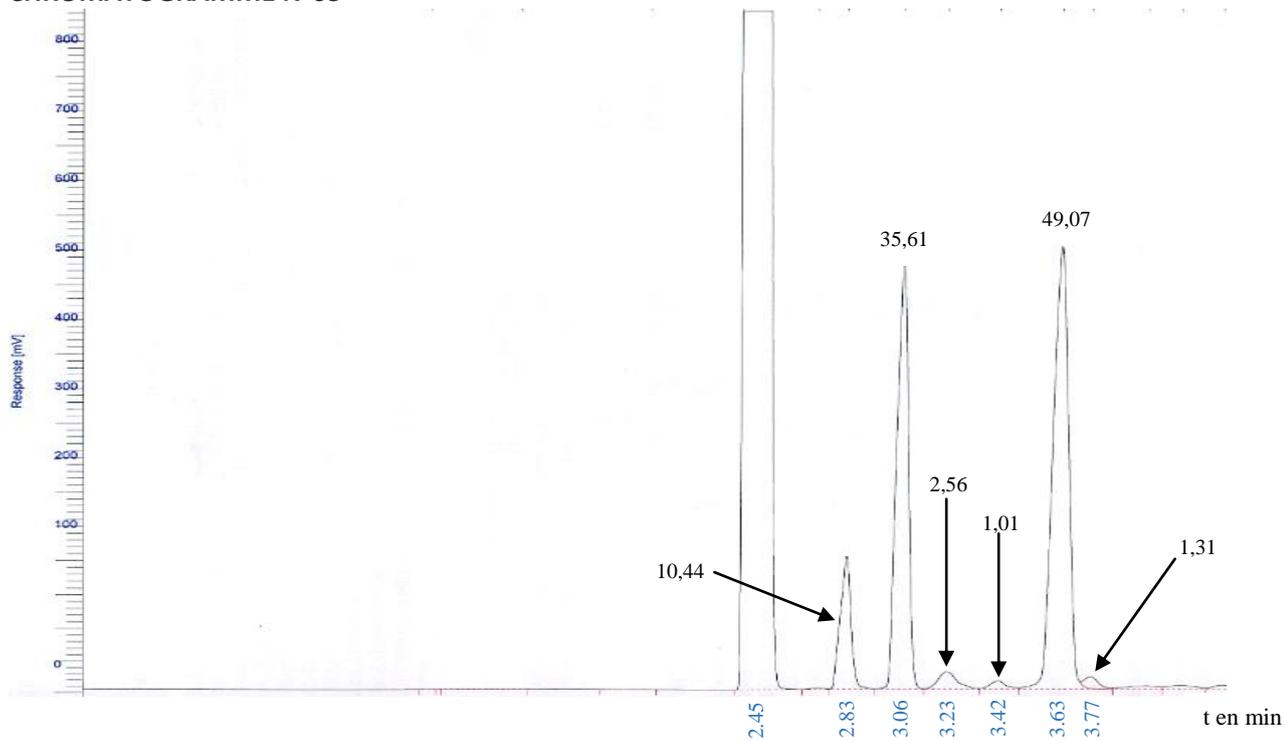
CHROMATOGRAMME N°01 :



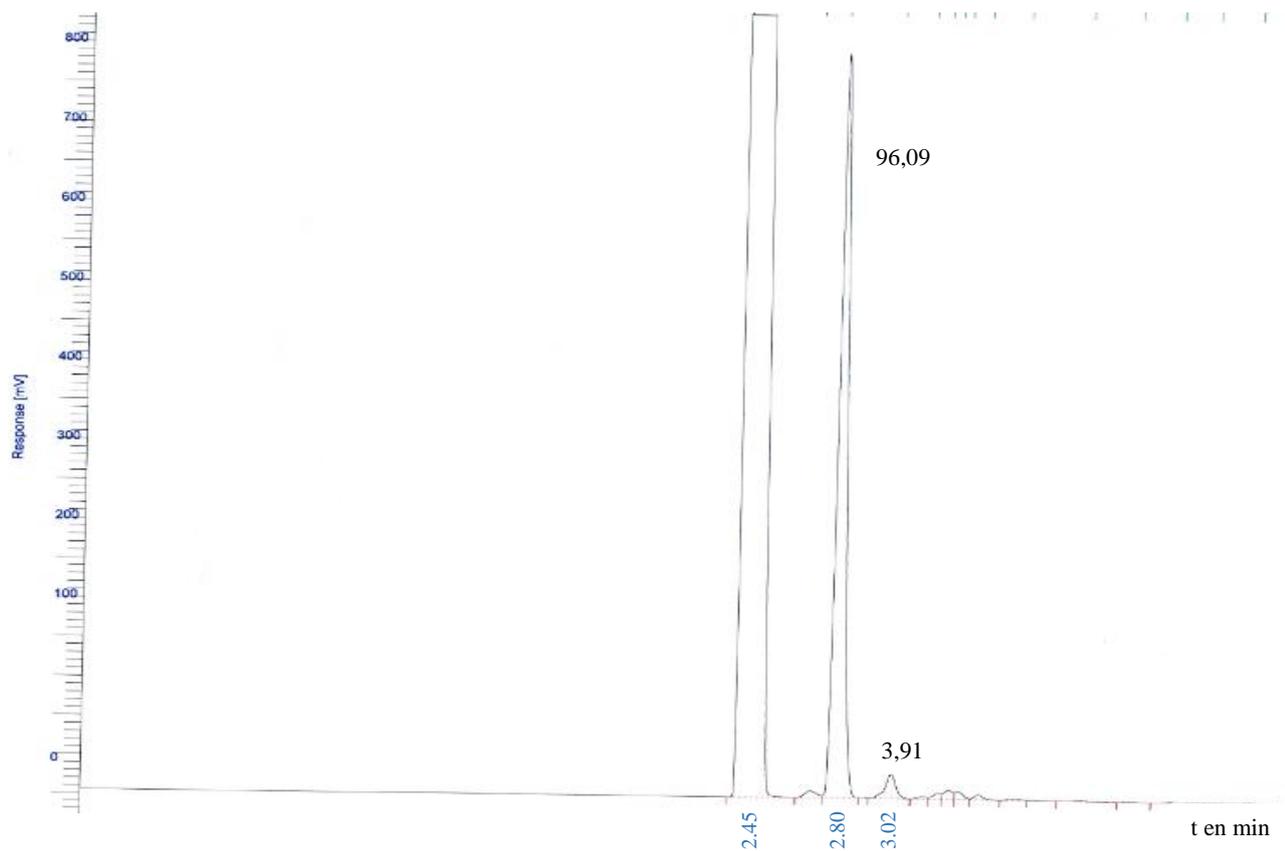
CHROMATOGRAMME N°02



CHROMATOGRAMME N°03



CHROMATOGRAMME N°04



Appel n°03 : Classer les 4 chromatogrammes par ordre chronologique.

En s'appuyant sur le chromatogramme le plus tardif, proposer une démarche et les calculs effectués pour déterminer le rendement en diépoxyde.