

Olympiades Nationales de la Chimie 1995

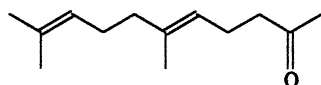
Épreuve pratique

Durée de l'épreuve : 3 h 30

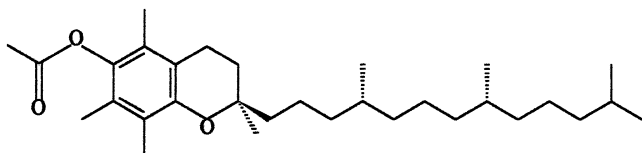
Préparation de la géranylacétone et de l'un de ses dérivés caractéristiques ; réalisation d'un dosage

INTRODUCTION

La géranylacétone (**GA**) est un composé intermédiaire dans la synthèse industrielle de l'acétate d' α -tocophéryle (**acétate de vitamine E**) mise au point par Rhône-Poulenc (RP) Chimie. Cette vitamine est employée comme antioxygène dans les huiles végétales ou comme facteur nutritionnel dans le domaine vétérinaire. La **GA**, quant à elle, est un intermédiaire classique dans la préparation de diverses substances chimiques utilisées en parfumerie. Elle est produite par RP, à l'échelle industrielle, à partir du β -myrcène, en trois étapes. La manipulation qui vous est proposée reprend les deux étapes finales de cette synthèse.



Géranylacétone (GA)



Acétate de vitamine E

- Le port des lunettes est obligatoire pendant toute l'épreuve.
- Celui des gants est obligatoire durant la manipulation de l'hydroxyde de sodium et du chlorure de semicarbazidium.

N.B. : Commencer obligatoirement par la première partie pour avoir le temps de faire sécher le produit. Pour le reste, le candidat est totalement responsable de la gestion du temps et de l'organisation du travail.

PREMIÈRE PARTIE :
Préparation de la géranylacétone
et de l'un de ses dérivés caractéristiques

PRINCIPE

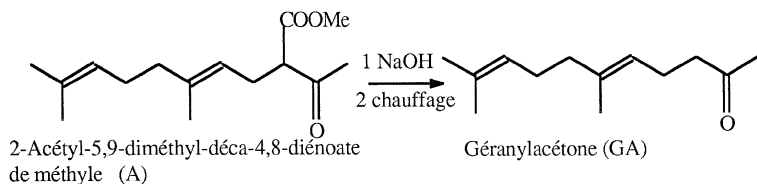
Cette manipulation a pour objectif la préparation de la géranylacétone **GA** et sa caractérisation par la formation de la semicarbazone **D** correspondante.

DONNÉES

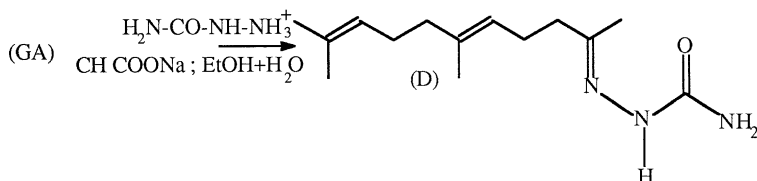
2-Acétyle-5,9-diméthyl-déca-4,8 -diénoate de méthyle	Géranylacétone
Noté A	Notée GA
M = 252,3 g.mol ⁻¹	M = 194,3 g.mol ⁻¹
d = 0,87	d = 0,96
θ _{éb} = 174°C (8 mm Hg)	θ _{éb} = 124°C (10 mm Hg)
soluble dans l'acétone, l'éthanol	soluble dans l'acétone, l'éthanol
insoluble dans l'eau	insoluble dans l'eau
Hydroxyde de sodium	Chlorure de semicarbazidium formule : H ₂ N-CO-NH-NH ₃ ⁺ , Cl ⁻
M = 40 g.mol ⁻¹	M = 111,5 g.mol ⁻¹
solution à 250 g.L ⁻¹	θ _{fus} = 175-177°C (décomposition)
caustique	soluble dans l'acétone, l'éthanol
provoque des brûlures oculaires	moyennement soluble dans l'eau
gravissimes	nocif
Acétate de sodium trihydraté	Éthanol
M = 136,1 g.mol ⁻¹	M = 46,1 g.mol ⁻¹
soluble dans l'eau	θ _{éb} = 78°C
	inflammable

RÉACTIONS

Première étape



Deuxième étape



MODE OPÉRATOIRE

1. Première étape

Dans un récipient de 100 mL, introduire :

- un barreau aimanté,
- 6 mL du produit de départ A (à partir d'une burette collective),
- 3 mL d'eau distillée.

L'équiper d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule d'addition.

1.1. Agiter vivement le mélange. *Noter l'aspect du milieu réactionnel.*

1.2. Additionner alors, en un lent goutte-à-goutte (durée environ cinq minutes), 5 mL de la solution d'hydroxyde de sodium. *Observer l'évolution du milieu au cours de l'addition.*

1.3. En fin d'addition, chauffer à l'aide d'un bain-marie pendant quarante-cinq minutes. *Observer l'évolution du milieu jusqu'à l'établissement du reflux.*

1.4. Après quarante-cinq minutes de chauffage à 100°C, refroidir le ballon par un bain de glace jusqu'à température ambiante.

Ajouter 10 mL d'eau au contenu du ballon, et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec 10 mL d'eau et les rajouter dans l'ampoule. *Observer.*

- 1.5. Au bout de cinq minutes, ajouter une cuillerée de chlorure de sodium. Agiter. *Noter l'évolution.*

Éliminer la phase aqueuse et diluer la phase organique dans l'ampoule à décanter par 20 mL d'éthanol. Prélever et conserver dans un tube à hémolyse quelques gouttes pour caractérisation ultérieure par Chromatographie sur Couche Mince (CCM).

2. Deuxième étape

Dans un récipient rodé de 100 mL, (le récipient précédent pourra être utilisé), introduire :

- un barreau aimanté,
- 5 g de chlorure de semicarbazidium (prépesé),
- 8 g d'acétate de sodium trihydraté (prépesé),
- 30 mL d'eau distillée.

- 2.1. La solution trouble obtenue, ajouter rapidement, à la température ambiante, la solution éthanolique de géranylacétone **GA**.

Équiper le récipient d'un réfrigérant et porter au reflux à l'aide d'un bain-marie (temps minimum de chauffage total : quinze minutes). *Observer l'évolution du milieu.*

- 2.2. Le contenu du ballon est transvasé à chaud dans un bécher.

Refroidir par un bain de glace. Le solide blanc qui a cristallisé est filtré sur fritté (ou büchner) puis lavé par trois fois 20 mL d'eau avant d'être essoré au maximum sur le fritté, puis lavé par 3 mL d'éthanol **préalablement refroidi**.

Le solide est séché entre deux feuilles de papier absorbant et transféré dans un cristallisateur préalablement taré.

Déterminer la masse de produit obtenu. (Faire contrôler la masse par un examinateur). Mettre le cristallisateur dans l'étuve à 55°C au moins trente minutes.

Sortir le produit de l'étuve et le laisser refroidir. Peser (faire contrôler la masse par un examinateur). Remettre le produit à l'étuve.

S'il reste du temps pour faire une autre pesée ultérieurement, faire contrôler à nouveau le résultat et remettre le produit à l'étuve.

3. Vérification de la qualité du produit : chromatographie sur couche mince

Effectuer une Chromatographie sur Couche Mince (CCM) :

- Préparer deux solutions diluées dans de petits tubes à hémolyse, en ajoutant dans 1 mL environ d'éthanol :
 - deux gouttes du produit de départ A,
 - deux gouttes de la solution éthanolique de géranylacétone GA prélevée.
- Déposer à l'aide d'un capillaire (un capillaire distinct pour chaque solution) une trace de chaque solution (diamètre de la tache du dépôt inférieur à 1 mm) sur une ligne de base à environ 1 cm du bord inférieur de la plaque chromatographique avec indicateur de fluorescence sous UV.
- Dans un bécher de 250 mL de forme haute, propre et sec, verser l'éluant sur une hauteur d'environ 0,5 cm, mélange (préparé) de 95 % en volume de cyclohexane et de 5 % d'acétate d'éthyle ; mettre la plaque chromatographique dans le bécher (les dépôts doivent être au-dessus du niveau du solvant dans le bécher) ; ne plus déplacer ni remuer le bécher. Recouvrir le bécher d'un couvercle de boîte de Pétri ou d'un verre de montre.
- Laisser monter le front de solvant jusqu'à environ 1 cm du haut. Retirer alors la plaque du bécher ; noter au crayon la position extrême du front de solvant. Après séchage, observer la plaque sous lumière ultraviolette et entourer au crayon les taches observées. Faire contrôler par un examinateur.

Dans cette manipulation, les produits organiques apparaissent en sombre sur la plaque fluorescente, là où le solvant les a entraînés.

La plaque CCM sera collée sur la feuille réponse à l'endroit prévu.

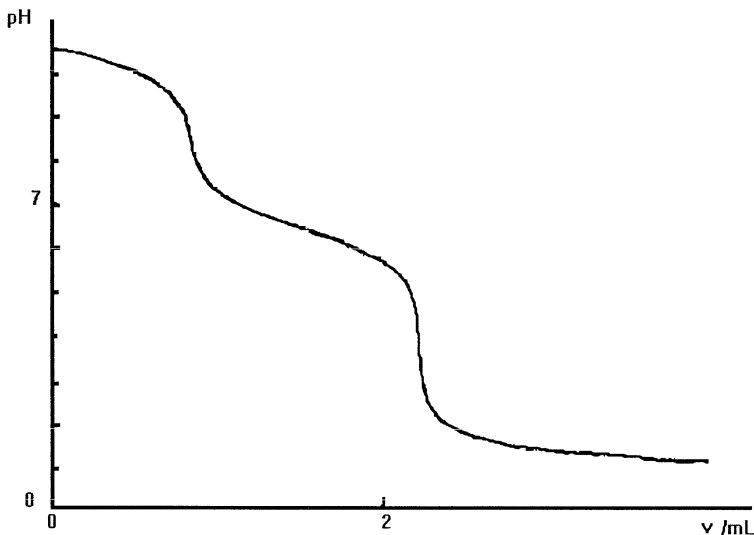
SECONDE PARTIE :
Dosage de la solution de carbonate / hydrogénocarbonate

PRINCIPE

La solution à doser contient des ions hydrogénocarbonate et des ions carbonate. Sa composition est analogue à celle de la phase aqueuse obtenue en fin de la première étape de la première partie.

On se propose de doser les composants de cette solution par une solution titrée d'acide chlorhydrique, acide fort, de concentration molaire environ $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ (voir le titre exact sur le flacon).

L'allure de la courbe de titrage par l'acide chlorhydrique, d'un mélange de ces deux ions est donnée ci-après :



MODE OPÉRATOIRE

Afin de doser les espèces contenues dans la solution fournie, procéder de la façon suivante :

- remplir la burette de la solution d'acide chlorhydrique titré,
- prélever à l'aide de la verrerie adéquate, 10 mL de la solution à doser ; les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL,
- ajouter deux gouttes de phénolphthaléine,
- ajouter la solution titrante jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine. Faire apprécier le virage par un examinateur. Noter le volume V_1 ,
- ajouter alors deux gouttes d'hélianthine et poursuivre le dosage jusqu'à observation de la seconde équivalence. Faire apprécier le virage par un examinateur. Noter le volume V_2 .

N.B. : La burette fournie est propre et sèche.

Matériel par Centre

1. Verrerie

a - Commun

- Deux à quatre burettes 50 mL,
- Une étuve à 55°C,
- Une balance au 1/100 g,
- Une lampe UV,
- Du papier collant,
- Un sèche-cheveux,
- Papier filtre.

b - Par candidat (seize au min.)

- Un récipient 100 mL (si monocol, un chandelier),
- Un barreau aimanté,
- Un réfrigérant à reflux,
- Une ampoule d'addition,
- Un bain-marie / plaque chauffante,
- Un support élévateur,
- Un bain de glace,
- Une éprouvette graduée 10 mL,
- Un entonnoir,
- Une ampoule à décanter 50 ou 100 mL et son support,
- Une spatule ou cuillère en plastique.,
- Deux béchers 100 ou 250 mL,
- Une éprouvette graduée 20 ou 25 mL,
- Deux tubes à hémolyse,
- Deux pipettes Pasteur + compte-gouttes,
- Un fritté ou büchner + tapon,
- Un cristalliseur taré,
- Une plaque CCM + deux ou trois capillaires,
- Un bécher haut 250 mL + couvercle,
- Un tube à essai + pince en bois,
- Une pipette jaugée 10 mL,
- Une burette graduée 25 mL,
- Un erlenmeyer 100 mL.

2. Produits

a - Commun

- β céto-ester en burette collective (200 mL),
- NaOH en récipient distributeur,
- Solution 250 g/L (70 g NaOH) 200 mL,
- Éthanol 1 L,
- Cyclohexane (quatre flacons) 1 L,
- NaCl 100 g,
- Solution $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ à doser 1 L.

b - Par candidat

- 5 g $\text{NH}_2\text{-CO-NH-NH}_3^+\text{,Cl}^-$ (100 g),
- 8 g $\text{CH}_3\text{COONa,3H}_2\text{O}$ (150 g),
- Une pissette d'eau distillée,
- HCl $1,03 \text{ mol.L}^{-1}$ (trois litres)
(un flacon de 200 mL pour deux candidats),
- phénolphthaléine et hélianthine
(un flacon de chaque pour quatre candidats).

Recommandations au jury pour la notation de l'épreuve pratique

Nous continuons cette année le mode d'évaluation des candidats en cours de manipulation mis au point l'an dernier. Il s'agit de mettre en valeur les candidats qui ont suivi une préparation au cours de laquelle ils auront complété leur apprentissage pratique de la chimie.

Pour cela, la grille d'évaluation sera remplie tout au long du T.P.

CAS D'UN ÉLÈVE QUI SOUHAITE RECOMMENCER UNE DES DEUX PARTIES DE L'ÉPREUVE

Cette possibilité ne sera offerte que si le temps permet au candidat de refaire effectivement la totalité de la manipulation. Les erreurs commises dans la première phase et qui ont conduit l'élève à interrompre la manipulation, seront sanctionnées normalement. Les résultats pris en compte seront ceux du deuxième essai.

DÉMARRAGE RAPIDE

Au tout début de l'épreuve, on conseillera à l'ensemble des candidats de lire attentivement le protocole des deux parties, de passer très rapidement sur les feuilles réponses pour pouvoir se mettre à la manipulation le plus vite possible.

Après avoir lu le sujet, le candidat doit se mettre immédiatement au montage de l'appareil (qui n'est pas préparé) sans attendre ni surveiller ce que font les candidats voisins.

ASPECTS TECHNIQUES

1. Synthèse de la géranylacétone et de sa semicarbazone

Le récipient rodé pourra être un tricol ou un monocol ou un erlenmeyer (équipé d'un chandelier), selon disponibilités locales.

Le produit **A** de départ sera disponible dans une burette collective.

Utiliser de l'eau déjà chaude pour diminuer le temps de mise en place du reflux (dans les deux étapes).

Étape 1.2. : lors de la montée en température, il se produit un dégagement de dioxyde de carbone, pratiquement invisible si l'on n'arrête pas l'agitation. Le faire remarquer au candidat (pas de sanction en cas de non observation).

Étape 1.5. : la phase organique éthanolique peut rester dans l'ampoule, afin d'être directement transvasée dans le ballon pour la seconde étape de la synthèse (étape 2.1).

Étape 2.2. : l'éthanol doit être **impérativement** froid (perte de masse très importante lors du lavage) ; faire essorer le produit le plus longtemps possible (forte rétention d'eau).

2. Dosage de la solution

Le premier volume équivalent est difficile à apprécier (disparition de la coloration violette, réapparition de celle-ci) ; le second virage est bien plus facile à apprécier et la quantitativité du titrage bien meilleure. C'est pourquoi les valeurs des volumes équivalents sont faiblement valorisées ; l'aspect expérimental, quant à lui, sera apprécié dans la notation.

Sanctionner un candidat ne faisant qu'un seul dosage.

Grille d'évaluation en cours de manipulation

- Chaque signe (-) enlève 1 point (sanction d'une faute manifeste).
- Chaque signe ($\pm$) enlève 0,5 point (erreur ou maladresse sans gravité).

		+	$\pm$	-
1	démarrage rapide du candidat			
2	introduction des réactifs dans le récipient			
3	choix de la verrerie de mesure <i>pipettage interdit, sanctionné par un (-)</i>			
4	montage réactionnel			
5	branchement correct de la circulation d'eau dans le réfrigérant			
6	mise en circulation de l'eau dans le réfrigérant			
7	vitesse d'addition de la solution d'hydroxyde de sodium (g à g)			
8	soin pour transvaser dans l'ampoule à décanter			
9	séparation des phases			
10	soin pour verser la suspension sur le filtre			
11	méthode de rinçage (<i>arrêt du vide pendant trituration</i>)			
12	remplissage correct de la burette (<i>pas de bulle</i>)			
13	usage de la "propipette"			
14	usage d'un récipient de transfert propre et sec pour la solution à doser			
15	choix de la verrerie de prélèvement (pipette)			
16	usage correct de la pipette (<i>chaque erreur sanctionnée par un ($\pm$), 2,5 points pouvant éventuellement être retirés</i>)			
	- prélever au-delà du trait de jauge			
	- ajustage du niveau du liquide au trait de jauge			
	- pipette verticale			
	- contact avec le récipient			
17	repérage correct du niveau initial dans la burette			
18	qualité des lectures de la burette			
19	test de CCM : - "noyade" des dépôts sous le niveau de l'éluant - couverture du récipient durant la migration - "tempête dans le bécher" (la précision des dépôts sera notée dans le compte -rendu)			
20	organisation du travail, propreté			
21	Sécurité : (deux signes (-) possibles si gros pb) • un signe (-) si pas de gants ou lunettes • un signe (-) si flacons non fermés			
	NOMBRE DE SIGNES $\pm$ et -			

Nombre de pesées effectuées :		Nombre de dosages effectués :	
-------------------------------	--	-------------------------------	--

Notation finale

La note maximale issue de la grille d'évaluation est de sept points :

- chaque signe (–) enlève 1 point (sanction d'une faute manifeste),
- chaque signe (±) enlève 0,5 point (erreur ou maladresse sans gravité).

La note attribuée est **GM =** / 7

ASPECT DU PRODUIT

(grains non agglomérés, aspect blanc uniforme, produit raisonnablement sec)

M6
=
/ 1

Notes de manipulation							
M1 =	M2 =	M3 =	M4 =	M5 =	M6 =	GM =	M =
/ 3	/ 1	/ 5,5	/ 3	/ 4,5	/ 1	/ 7	/ 25

Notes de protocole						
P1 =	P2 =	P3 =	P4 =	P5 =	P6 =	P7 =
/ 3	/ 8	/ 3,5	/ 2,5	/ 4,5	/ 7,5 (+ 1)	/ 3
P8 =	P9 =	P10 =	P11 =	2 * P =	P =	
/ 4	/ 2	/ 8	/ 4	/ 50 (+ 1)	/ 25 (+ 0,5)	

La note de protocole **P**, compte tenu du barème, est égale à la moitié de la somme des notes de protocole notée **2 P**.

Questions et feuilles réponses

Épreuve pratique

Durée de l'épreuve : 3 h 30

PREMIÈRE PARTIE :

Synthèse de la géranylacétone et de la semicarbazone correspondante

PREMIÈRE ÉTAPE : Synthèse de la géranylacétone

On donne les masses atomiques molaires des éléments suivants :

Élément	H	C	N	O	Na	Cl
$M(\text{g.mol}^{-1})$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5

		P		M	
1. Noter ici vos observations concernant les étapes du mode opératoire :					
	étape 1.1.			0,5	
	étape 1.2.			0,5	
	étape 1.3.			1	
	étape 1.4.			0,5	
	étape 1.5.			0,5	
2.					
2.1. Calculer les valeurs des quantités de matière n_i (exprimées en mmol) des réactifs utilisés.		2			
Réactif A Hydroxyde de sodium					
n_i					
(mmol)					
2.2. En déduire la masse maximale de géranylacétone GA que l'on peut obtenir.		1			
Sous-total		3	P1 =	3	M1 =

P		M	
3. La première réaction de la première étape consiste à traiter A par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.			
3.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a eu lieu entre les réactifs.	2		
3.2. Quel est le nom communément donné à cette réaction ? Justifiez ce nom.	1		
4. La poursuite du chauffage conduit à une décarboxylation du composé obtenu par la réaction dont l'équation-bilan a été écrite plus haut.			
4.1. Justifier le terme «décarboxylation».			
4.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction traduisant cette décarboxylation, conduisant à la géranylacétone.	2		
5. Compte tenu de la structure des composés mis en jeu dans les deux réactions de la première étape de la synthèse, dont les équations-bilans ont été écrites précédemment, justifier les observations relatives aux étapes 1.1., 1.2. et 1.3. du mode opératoire.	2		
Sous-total	8	P2 =	

P		M	
6. Expliquer le principe du chauffage à reflux et justifier son intérêt.	2		
7. Justifier l'utilisation et le rôle du chlorure de sodium dans l'étape de décantation.	1,5		
Sous-total	3,5	P3 =	

DEUXIÈME ÉTAPE : Synthèse de la semicarbazone de la géranylacétone

P		M	
8. Noter ici les observations relatives à l'étape 2.1. du mode opératoire.		1	
9.			
9.1. Déterminer les quantités de matière n_i des réactifs (exprimées en mmol) mis en jeu dans cette étape, en supposant que la première étape a été totale.	1,5		
Réactifs Chlorure de semicarbazidium GA Acétate de sodium			
n_i (mmol)			
9.2. En supposant totales les deux étapes de la synthèse, quelle masse maximale de semicarbazone D doit-on obtenir ?	1		
Sous-total	2,5	P4 = 1	M2 =

10. Le chlorure de semicarbazidium **B** est un acide faible ; lors de son introduction dans le récipient, il est d'abord transformé en un produit **C** (le semicarbazide) par une réaction acide-base totale.

10.1. Quelle est l'espèce qui réagit avec **B** ?

10.2. Donner la formule semi-développée de **C** et écrire l'équation-bilan de sa formation.

10.3. On utilise en général un autre réactif que **B** pour caractériser les composés chimiques possédant le même groupe fonctionnel que **GA**. Indiquer ce réactif. Quelle analogie structurale y a-t-il entre ce réactif et le composé **C** ?

10.4. Lors de l'introduction des réactifs dans le récipient, il se forme une solution trouble. Expliquer pourquoi le produit **C** est peu soluble dans le milieu, contrairement à son acide conjugué.

Sous-total

P		M	
0,5			
1,5			
1,5			
1			
4,5	P5 =		

P		M	
11.			
11.1. Quel est le but des différents lavages ?	1		
11.2. Que se passerait-il si l'on utilisait de l'éthanol non refroidi pour le lavage du solide ? Justifier la réponse.	1		
12. Comment peut-on s'assurer que le produit obtenu est sec ?	1,5		
13.			
13.1. Quelle est la masse m de solide obtenue ?		5,5	
13.2. En déduire le rendement global de la préparation, à partir des réactifs initialement mis en jeu. Commenter la valeur obtenue.	4		
Sous-total	7,5	P6 = 5,5	M3 =

TROISIÈME ÉTAPE : Chromatographie sur couche mince

P		M	
14.			
14.1. Coller ici la plaque de chromatographie dûment annotée.		3	
14.2. Commenter le chromatogramme.	3		
Sous-total	3	P7 = 3	M4 =

Questionnaire

Durée de l'épreuve : 1 h 15

Le sujet comporte quatre parties :

- la partie **1-S** ne sera traitée que par les candidats de première et terminale S.
- la partie **1-STL** ne sera traitée que par les candidats de première et terminale STL.
- les parties **2, 3 et 4** seront traitées par l'ensemble des candidats.

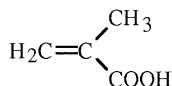
Sur les feuilles réponses, les numéros des questions sont identiques à ceux qui figurent sur le sujet. Ces feuilles réponses seront remises aux examinateurs à la fin de l'épreuve. Le questionnaire pourra être conservé par le candidat.

PARTIE 1-S

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale S
(21 points)

1. Chimie et architecture

- 1.1. Lors des études de projets, on construit des maquettes en utilisant des polymères parmi lesquels le poly(méthacrylate de méthyle).



L'acide méthacrylique a pour formule :

- Donner la formule du méthacrylate de méthyle. (0,25 pt)
- Donner la formule du poly(méthacrylate de méthyle). (0,5 pt)
- Quel nom commercial usuel donne-t-on à ce polymère ? (0,5 pt)

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale S

1.2. Dans la décoration interviennent des fibres polyamides comme le Rilsan 11®, polymère de l'acide $\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_{10}-\text{COOH}$.

- Donner le nom systématique de cet acide. (0,5 pt)
- Donner la formule du Rilsan 11®. (1 pt)

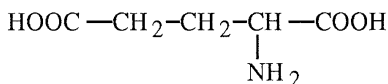
2. Chimie et peinture

2.1. Dans la préparation de certaines peintures intervient le glycérol ou glycérine. Celui-ci peut être obtenu à partir des corps gras.

- Quel composé fait-on réagir avec le corps gras lors de cette réaction ? (0,5 pt)
- Quel est le nom donné à cette réaction ? (0,5 pt)
- Quels autres composés obtient-on par cette réaction ? (0,5 pt)

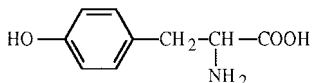
2.2. Certains liants de peintures ont longtemps été préparés à partir de substances naturelles contenant des acides aminés libres ou sous forme de protéines.

- La caséine contient, entre autres, de l'acide glutamique de formule :



Dessiner la projection de Fischer de l'acide L-glutamique. (1 pt)

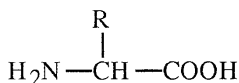
- La caséine contient aussi de la glycine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) et de la tyrosine :



Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale S

Indiquer par un astérisque * le ou les atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans la molécule de tyrosine. (0,5 pt)

– En notant la tyrosine :



donner les formules des dipeptides obtenus par réaction à partir de la glycine et de la tyrosine. (4 pts)

2.3. Parmi les colorants jaunes utilisés en peinture figure le chromate de plomb.

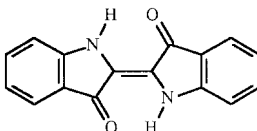
– Quelle est la formule de l'ion chromate ? Quel est dans cet ion le nombre d'oxydation du chrome ? (0,5 pt)

– Quelle est la formule de l'ion dichromate ? Quel est dans cet ion le nombre d'oxydation du chrome ? (0,5 pt)

– Expérimentalement, quand on ajoute à une solution de chromate une quantité suffisante d'acide, on observe un changement de couleur : lequel ? Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante. (0,75 pt)

3. Chimie et tissus

3.1. Parmi les substances utilisées pour teindre les tissus, on peut citer l'indigo qui a pour formule :



– Quelle est sa formule brute ? (1 pt)

3.2. Citer un tissu courant teint à l'indigo. (0,25 pt)

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale S

- 3.3. L'indigo peut être produit à partir de la *N*-phénylglycine, composé lui-même obtenu à partir de l'aniline (ou phénylamine) et de l'acide chloroéthanique (ou monochloracétique). Écrire l'équation-bilan de la réaction donnant la *N*-phénylglycine. (1 pt)

4. Chimie et blancheur

Dans l'industrie, on utilise divers agents de blanchiment et de purification.

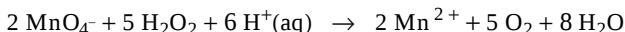
- 4.1. L'hypochlorite de sodium (NaClO).
L'ion hypochlorite peut être obtenu par réaction du dichlore avec une solution d'hydroxyde de sodium :



- Quels sont les couples oxydoréducteurs qui interviennent dans cette réaction ? (0,5 pt)
- Quel nom donne-t-on à une telle réaction d'oxydoréduction ? (0,5 pt)
- L'ion hypochlorite est le constituant actif de l'eau de Javel. Citer un procédé industriel de fabrication de l'eau de Javel. (1 pt)

- 4.2. Le blanchiment de la pâte à papier peut être réalisé par le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H_2O_2 .

- Ce composé fait partie du couple oxydoréducteur $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Écrire l'équation de demi-réaction relative à ce couple (0,5 pt)
- On dose $10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène par une solution de permanganate de potassium à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



- Quel est le couple oxydoréducteur de l'eau oxygénée qui intervient ? Dans cette réaction, l'eau oxygénée est-elle oxydante ou réductrice ? (0,75 pt)

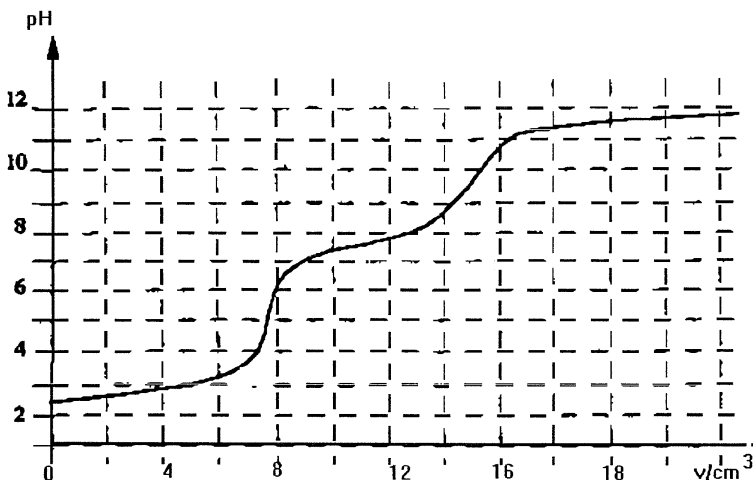
Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale S

– A l'équivalence, le volume de solution de permanganate de potassium versé est égal à $15,0 \text{ cm}^3$. Quelle est la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène ? (1 pt)

4.3. Un autre agent intervenant dans la purification de la pâte à papier est l'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 .

– L'ion hydrogénosulfite fait partie de deux couples acide-base. Écrire les formules de ces couples. (0,5 pt)

– Le dosage pH-métrique de $10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à la courbe ci-dessous :



Déduire de la courbe :

– La concentration de la solution de dioxyde de soufre. (1 pt)

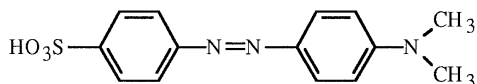
– Le pKa du couple faisant intervenir l'ion sulfite. (2,5 pts)

PARTIE 1-STL

**Partie à traiter uniquement par les candidats
de première et terminale STL**

COLORANTS AZOÏQUES ET ANTIBACTÉRIENS (21 points)

1. L'indicateur coloré de structure



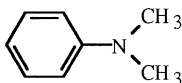
est rouge à pH₋ 3,1 et jaune orangé à pH₋ (4 pts)

1.1. Donner le nom de cet indicateur. (0,5 pt)

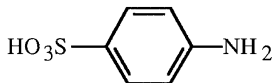
1.2. Il appartient à la classe des colorants dits azoïques. Préciser l'enchaînement atomique qui caractérise le groupe azoïque. (0,5 pt)

1.3. Si cet enchaînement était saturé, la molécule serait-elle encore colorée ? Justifier la réponse. (0,5 pt)

1.4. La préparation de cet indicateur fait intervenir, d'une part, l'amine :



et, d'autre part, l'acide sulfanilique :



- Quel est le nom de l'amine utilisée ? (0,5 pt)
- L'acide sulfanilique provient de la sulfonation de l'aniline. (1 pt)
 - Indiquer au moins deux réactifs agissant sur l'aniline (noms et formules) permettant de réaliser cette opération de sulfonation. (1 pt)
 - Écrire l'équation-bilan de la réaction en utilisant un de ces réactifs. (1 pt)

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale STL

• C'est l'action de l'acide nitreux sur l'acide sulfanilique qui permet d'obtenir le groupe azoïque.

– Quelle est la formule de Lewis de l'acide nitreux ? Représenter la forme de la molécule. (2 pts)

– La solution aqueuse d'acide nitreux est instable : pourquoi ? (0,5 pt)

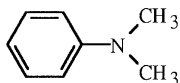
– On obtient au laboratoire cette solution à partir d'une solution A de nitrite de sodium : quel réactif doit-on utiliser ? (0,25 pt)

– Le dosage de la solution A de nitrite s'effectue de la façon suivante : on dilue cent fois la solution A, on obtient alors la solution B, qu'on introduit dans une burette dont le bec plonge dans 20,0 cm³ d'une solution acide de cerium(IV) à 0,050 mol.L⁻¹, solution contenue dans un bécher. Le contenu du bécher est porté à 45-50°C, on y verse progressivement la solution de nitrite, en ajoutant, à la fin du dosage, quand la coloration due aux ions Ce⁴⁺ pâlit, de l'orthophénantroline ferreuse. Le dosage est terminé quand on a versé 16,6 cm³ de solution B.

- Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. (1 pt)

- Quelle est, en mol.L⁻¹, la concentration de la solution B ? (2 pts)

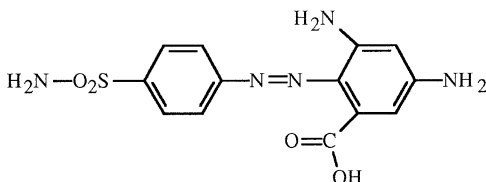
– Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide nitreux sur l'acide sulfanilique, en présence d'acide chlorhydrique, puis l'équation-bilan de la réaction du produit formé sur l'amine citée en début de § 1.4. : (3 pts)



– On souhaite, pour réaliser la première réaction ci-dessus, opérer en présence d'un excès de 10 % d'acide nitreux par rapport à l'acide sulfanilique et dont on a prélevé 17,3 g : quel volume de la solution A d'acide nitreux faudra-t-il prélever ? (1,5 pt)

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale STL

2. Un colorant de la même famille, le Rubiazol possède la structure :



Son mode de préparation est analogue à celui de l'indicateur précédent.

- 2.1. Donner la formule semi-développée et le nom de l'intermédiaire nécessaire pour constituer la partie non sulfonée de la molécule. (1,5 pt)
- 2.2. Cet intermédiaire résulte de la réduction du dérivé dinitré correspondant, obtenu lui-même par une réaction classique de nitration.
 - Quelle est la formule de l'acide benzoïque sur lequel s'effectue la réaction de nitration ? (0,25 pt)
 - Écrire l'équation-bilan de la réaction de nitration de l'acide benzoïque. (1 pt)
 - Justifier brièvement les positions des groupes nitrés introduits. (0,5 pt)
3. C'est au cours d'essais de coloration de bactéries que le Rubiazol a révélé ses propriétés antibiotiques. On a démontré, par la suite, que le colorant subit dans le micro-organisme une réduction du groupe azoïque qui se coupe.
 - 3.1. Écrire les formules des deux molécules générées. (1 pt)
 - 3.2. Dire si ces molécules sont colorées en justifiant brièvement votre réponse. (0,25 pt)
 - 3.3. Comment pourrait-on séparer ces deux molécules ? (0,25 pt)

Partie à traiter uniquement par les candidats de première et terminale STL

C'est en fait la molécule sulfonée qui possède des propriétés antibiotiques. Elle fut le premier représentant commercialisé en France sous le nom de Septoplax® de la classe des antibactériens dénommés sulfamides, les premiers antibiotiques de synthèse. Cette molécule résulte donc de recherches sur les colorants.

- 3.4. L'enchaînement $\text{H}_2\text{N}-\text{O}_2\text{S}-\text{R}$ est créé par action d'une amine sur le chlorure de l'acide sulfonique correspondant.
- Quelle est la formule générale des chlorures d'acides sulfoniques ? (0,5 pt)
 - Donner les formules de deux agents de chloration. (0,5 pt)
 - Écrire l'équation-bilan de la réaction générale d'un chlorure d'acide sulfonique sur une amine. (1 pt)

PARTIE 2***Partie à traiter par tous les candidats*****JOAILLERIE (14,25 points)**

1. La joaillerie met en valeur des minéraux généralement naturels, parfois artificiels, dont la composition chimique est souvent ignorée du public.

- 1.1. Préciser par la lettre qui convient la nature chimique des minéraux suivants : Quartz, Émeraude, Pyrite, Diamant, Calcite, Zircon.

A : silicate de zirconium, B : silice cristallisée, C : carbonate de calcium, D : carbone cristallisé, E : silicate d'aluminium et de béryllium, F : sulfure de fer (1,5 pt)

- 1.2. Quel est le plus dur de ces minéraux ? (0,5 pt)

- 1.3. Lequel de ces minéraux est attaqué facilement à froid par les acides ? Écrire l'équation-bilan de la réaction dans le cas où l'acide est l'acide chlorhydrique. (1,5 pt)

- 1.4. Le grillage à l'air de la pyrite a été à la base de la préparation industrielle d'un acide : lequel ? (0,5 pt)

- 1.5. Le quartz est utilisé pour la régulation en horlogerie et la génération d'ultrasons.

– Quelle propriété physique est à la base de ces applications ? (1 pt)

– Qu'appelle-t-on ultrasons ? (0,5 pt)

2. 2.1. Quelles sont les couleurs des pierres semi-précieuses suivantes : malachite, citrine, jais, lapis lazuli, turquoise ? (1,25 pt)

- 2.2. – Lesquels, parmi ces minéraux, sont des sels de cuivre ? (0,5 pt)

– Quel y est le nombre d'oxydation de l'élément cuivre ? (0,5 pt)

Partie à traiter par tous les candidats

- 2.3. Lequel, parmi ces minéraux, est une forme de lignite ? (0,5 pt)
- 2.4. Présent dans de nombreux minéraux sous forme d'alumino-silicates, l'alumine, ainsi que son hydroxyde, est connue par ailleurs pour son caractère amphotère.
- Quelles sont les formules de l'alumine et de l'hydroxyde d'aluminium ? (1 pt)
 - Donner deux exemples de réaction dans lesquelles se manifeste le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium. (2 pts)
3. La confection d'un bijou nécessite la réalisation d'une monture métallique.
- 3.1. L'or et l'argent sont très utilisés.
- Indiquer une raison d'ordre chimique de l'utilisation de l'or. (0,25 pt)
 - L'or, extrêmement malléable, est généralement utilisé sous forme d'alliages. Leur teneur en or est indiquée par le nombre de carats.
 - Citer les deux métaux le plus souvent alliés à l'or. (0,5 pt)
 - Quel est, en carats, le titre de l'or légalement utilisé en France jusqu'en 1993 ? (0,25 pt)
 - Quel est, en carats, le titre de l'or pur ? (0,25 pt)
 - Quelle application particulière découle de sa très grande malléabilité ? (0,5 pt)
 - Citer une solution acide qui attaque l'or, en indiquant qualitativement sa composition. (0,5 pt)
 - L'argent exposé à l'air noircit : pourquoi ? (0,5 pt)
- 3.2. Citer un autre métal précieux utilisé en joaillerie. (0,25 pt)

PARTIE 3**Partie à traiter par tous les candidats****CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE RECYCLAGE
DES PLASTIQUES PAR DÉPOLYMÉRISATION (19,5 points)**

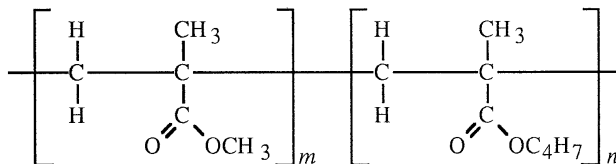
Les objets en plastiques sont recyclables plus ou moins économiquement à des niveaux variables qui vont du réemploi tel quel (consignes de palettes de transport) à l'incinération avec récupération de leur chaleur de combustion.

Quelques-uns peuvent être dépolymérisés, afin de retrouver leurs monomères ou des précurseurs de ceux-ci.

1. Dépolymérisation du PMMA et de ses copolymères

Les polyméthacrylates se dépolymérisent assez facilement par chauffage à l'abri de l'air et les produits obtenus se séparent bien par distillation.

Un objet moulé en polyméthacrylate de méthyle et de butyle, de formule :



est ainsi chauffé.

Donner les formules semi-développées des produits obtenus. (2 pts)

2. Hydrolyse (ou méthanolyse) de copolymères de condensation

Certains polymères obtenus par polycondensation, comme les polyesters linéaires, peuvent être hydrolysés pour rendre leurs monomères.

Partie à traiter par tous les candidats

En pratique, l'hydrolyse proprement dite est souvent trop brutale et on préfère procéder en deux étapes dont l'une est une transestérification : cette réaction est un équilibre qui intervient entre :

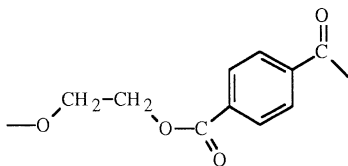
– un ester $\text{A}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$

(qui provient d'un acide $\text{A}-\text{COOH}$ et d'un alcool ROH),

– et un alcool $\text{R}'\text{OH}$, qu'en pratique on introduit en excès :



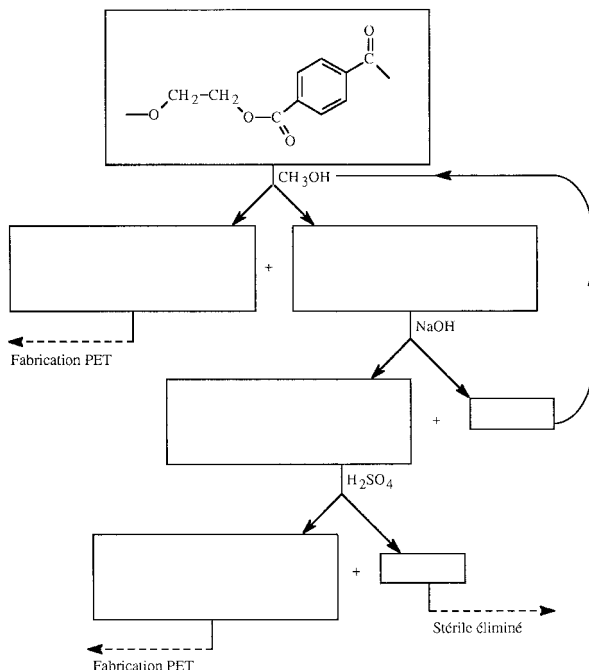
Ainsi, le PET de certains films ou des bouteilles de boissons très gazeuses (colas), obtenu à partir d'un dialcool et d'un diacide, a pour motif (de masse molaire $192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).



- 2.1. On fait réagir ce PET sur un excès de méthanol qui déplace le dialcool. Écrire l'équation-bilan de cette réaction. (2 pts)
- 2.2. Ce dialcool est récupéré pour la fabrication de nouveau PET. Donner son nom. (0,5 pt)
- 2.3. Le diester obtenu simultanément est saponifié par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation-bilan de cette réaction. (1 pt)
- 2.4. Le méthanol est recyclé et le sel de sodium obtenu est traité par une solution diluée d'acide sulfurique en quantité stœchiométrique.
 - Écrire l'équation-bilan de cette réaction. (1 pt)
 - Quel est le nom de l'acide organique obtenu ? (1 pt)

Partie à traiter par tous les candidats

2.5. Ce procédé est résumé dans le diagramme suivant, dont on remplira les cases vides. (6 pts)



2.6. En raisonnant initialement sur un motif de polymère et en supposant que :

- les pertes en méthanol sont négligeables,
- on utilise un excès d'hydroxyde de sodium de 5 %,
- on utilise la quantité stœchiométrique d'acide sulfurique par rapport aux produits à neutraliser, calculer la consommation (en mole par motif, puis en kg par tonne de polymère),
- d'hydroxyde de sodium,
- d'acide sulfurique,
- de méthanol (la réponse sera donnée en complétant le tableau).

On donne : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$. (6 pts)

PARTIE 4**Partie à traiter par tous les candidats****L'ORIGINE DES OBJETS DE MUSÉE LES HUILES ET LES GRAISSES***(19 points)***1. Nature chimique des corps gras**

Outre qu'elles constituent une part importante de notre nourriture, les huiles et les graisses sont utilisées depuis toujours dans l'éclairage, comme bases de parfums et à des usages médicaux et cosmétiques.

1.1. Quel savant du XIX^e siècle a élucidé la nature chimique des corps gras ? Dans quels autres secteurs s'est-il illustré : colorants naturels, peintures, engrais, alcaloïdes, analgésiques ? (1 pt)

1.2. Huiles et graisses alimentaires.

On les trouve souvent, dans le contexte archéologique, comme résidus dans les vases. Ce sont des mélanges de triglycérides.

– Donner la formule semi-développée du glycérol. (0,25 pt)

– Donner son nom dans la nomenclature recommandée par l'UICPA. (0,25 pt)

– Donner la formule semi-développée d'un triglycéride simple, la trioléine, sachant que l'acide oléique est l'acide octadéc-9-énoïque. (1 pt)

– Dans les vases et les tombes, on retrouve des acides gras libres issus de la transformation des matières grasses originelles, en milieu aqueux. Qu'est-il advenu du glycérol qui s'est formé au cours de cette transformation ? (0,5 pt)

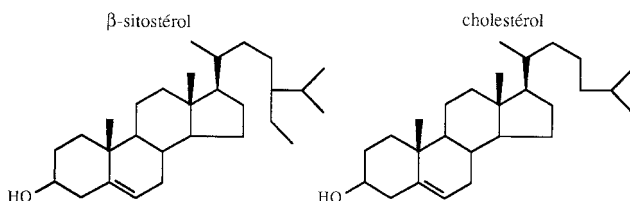
1.3. Huiles et graisses humaines et animales.

Les matériaux les plus étudiés proviennent de cadavres humains (adipocire) ou de moutons («beurre des tourbières» écossaises et irlandaises). Par rapport à l'acide oléique, on y observe une proportion d'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$), très supérieure à ce qu'elle est dans les êtres vivants. Par quelle méthode analytique peut-on faire ces mesures ? (0,5 pt)

Partie à traiter par tous les candidats
1.4. Huiles et graisses utilisées dans les arts.

Les huiles végétales contiennent une petite quantité d'alcools terpéniques et de stérols (β -sitostérol). Le cholestérol est d'origine animale, il est présent dans les œufs (2,5 % du résidu sec d'œuf entier), ce qui permet d'identifier certaines peintures.

Compléter les formules moléculaires de ces deux stérols :
(2,5 pt)



– β -sitostérol C ? H ? O ?

– cholestérol C ? H ? O ?

2. Utilisation dans un but esthétique ou de conservation

Les objets anciens ont souvent été traités ou enduits d'huiles dans un tel but.

2.1. Les bronzes sont des alliages de cuivre et d'autres métaux : quel est l'autre métal majoritaire ? (0,5 pt)

2.2. Ceux du Bénin étaient recouverts de graisses qui ont été hydrolysées au cours du temps. Les acides gras provenant de cette hydrolyse ont corrodé les bronzes en formant des sels avec les métaux constitutifs de l'alliage.

– Dans quel continent se trouve le Bénin ? (0,5 pt)

– Quelle en est la capitale ? (0,25 pt)

– De quel type de réaction s'agit-il lors de la corrosion des bronzes : addition, oxydation, condensation, réduction, hydrolyse ? (0,5 pt)

Partie à traiter par tous les candidats

Des sculptures en bois du Mali sont souvent recouvertes d'une inflorescence blanchâtre qui provient de traitements initiaux avec des graisses locales. L'identification de la graisse utilisée permet de reconstituer la circulation de l'objet entre tribus. Certaines huiles utilisées avec des peintures sur cuivre ont le même effet.

3. Les huiles siccatives

Les huiles siccatives contiennent des glycérides à base d'acides gras insaturés.

3.1. L'acide linoléique est l'acide octadéca-9,12-diénoïque et l'acide linoléique est l'acide octadéca-9,12,15-triénoïque.

– Donner leurs formules semi-développées. (1 pt)

– L'acide palmitique fond à 63°C, l'acide oléique à 16°C. Dans quel état physique se trouvent vraisemblablement les acides linoléique et linoléique à température ordinaire ? Pourquoi ? (0,75 pt)

– Les corps gras riches en glycérides insaturés sont-ils plutôt des huiles ou plutôt des graisses ? Pourquoi ? (0,5 pt)

3.2. L'hydrogénation catalytique des huiles insaturées permet de les transformer en graisses et de prévenir ainsi le rancissement. A quels chimistes doit-on les travaux qui ont conduit à la mise au point de ce procédé : Friedel et Crafts, Gerhardt et Laurent, Sabatier et Senderens, Liebig et Wohler ? (0,5 pt)

3.3. La configuration des acides gras naturels est Z.

– Écrire une formule stéréochimique de l'acide linoléique. (1 pt)

– Dire si cette configuration entraîne une compacité supérieure, inférieure ou égale à celle de l'acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$) en justifiant la réponse. (0,5 pt)

3.4. Le séchage des huiles siccatives est le résultat de réactions chimiques ; de quel(s) type(s) de réactions s'agit-il : polymérisations, oxydations, déshydratations, réductions ? (1 pt)

Partie à traiter par tous les candidats

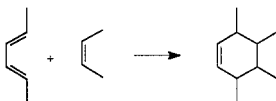
3.5. Les huiles siccatives utilisées par les peintres flamands étaient principalement l'huile de lin, l'huile de noix et l'huile de graine de pavot. La première a été utilisée en Europe du Nord, à partir du XIII^e siècle ; introduite en Italie au XV^e siècle, son usage devint général au XVI^e siècle.

– Certains ions métalliques présents dans les pigments accélèrent le séchage (Co^{3+}), d'autres le retardent (Cu^{2+}), d'autres encore accélèrent la dégradation par oxydation des huiles sèches (Hg^{2+}) : les surfaces peintes au vermillon sont ainsi très vulnérables au nettoyage doux à l'aide de solvants. Quel(s) est (sont) l'(les) élément(s) métallique(s) présent(s) dans le vermillon ? Quel(s) est (sont) l'(les) élément(s) métallique(s) présent(s) dans le vert de gris ? (1 pt)

– Les huiles végétales contiennent souvent des produits organiques (phénols) qui réagissent avec le dioxygène et les espèces radicalaires, interrompant ainsi le processus de séchage. Le brun de van Dyck constitué de bitume et les peintures noires à base de noir de carbone sèchent mal. Que peut-on en déduire ? (0,5 pt)

– Certaines réactions de transformation des huiles conduisent à des produits de dégradation de faible masse molaire, aldéhydes, acides carboxyliques et dicarboxyliques. L'acide azélaïque a pour formule $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Montrer qu'il peut se former à partir de certains acides gras cités précédemment (on indiquera lesquels). (0,75 pt)

3.6. Certaines huiles siccatives ont subi une préparation. En présence d'air, elles subissent un préséchage ; en l'absence d'air et par chauffage, on admet des réactions du type :



conduisant à la formation de cycles. Les huiles préparées sont plus visqueuses que les huiles brutes.

• En quelle unité s'exprime la viscosité : becquerel ? svedberg ? poise ? tesla ? (0,5 pt)

Partie à traiter par tous les candidats

- Les huiles brutes sèchent plus vite que les huiles préparées. Elles consomment alors environ quatre fois plus de dioxygène, mais le film formé par les huiles préparées est plus durable et les changements de volume au séchage moins grands, ce qui réduit l'apparition de rides.
 - Interpréter la différence de consommation de dioxygène. (0,5 pt)
 - Interpréter la différence de stabilité chimique des films. (0,5 pt)

4. Les vernis

- 4.1. L'huile de térébenthine, présente dans des anciens vernis, est un mélange de terpénoïdes obtenu par distillation de la résine de pins. L' α -pinène, le camphre et la fenchone sont des exemples de terpénoïdes. Déduire de la formule moléculaire du premier ($C_{10}H_{16}$) les formules moléculaires des deux autres. (1 pt)

 α -pinène

camphre



fenchone

- 4.2. Voici la recette d'un ancien vernis :

- huile de térébenthine 60 %,
- huile de lin 29 %,
- résine de copal 10 %,
- sulfate de zinc 0,15 %,
- litharge 0,3 %,
- acétate de plomb 0,15 %

Quelles sont les formules des composés de ce vernis contenant des éléments métalliques ? (0,75 pt)

5. La première usine de **Linoléum** fut construite en Angleterre en 1864. Ce matériau a été remplacé après la seconde guerre mondiale par des polymères vinyliques. Il comprenait un liant organique (huile et résine), des pigments inorganiques, et une charge constituée de liège et de sciure.

Quel était son principal usage ? (0,5 pt)

Constituez votre bibliothèque... ***(T.I.P.E, préparation à l'Agrégation)***

- Pour vous aider à préparer les concours de recrutement et plus particulièrement l'Agrégation,
- Pour vous aider à constituer une bibliothèque «modèle» dans le cadre des T.I.P.E,

les professeurs préparateurs responsables de la bibliothèque de l'Agrégation de Physique ont mis sur disquette (sous format EXCEL) la liste des ouvrages présents aux épreuves orales 1995.

Pour les principaux ouvrages une indication est donnée dans un champ (Prépa, Supérieur, Documentation, Laboratoire, ...).

Pour recevoir cette disquette s'adresser à :

Anne-Marie DEGURSE - Lycée Henri IV - 23, rue Clovis - 75005 PARIS
en joignant un carnet de timbres à 2,80 F. pour participation aux frais.