

# Olympiades Nationales de la Chimie 1996

## Énoncé et corrigé

---

### PARTIE 1-S

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

#### LES CINQ SENS ET LA COMMUNICATION : LE GOÛT (21,25 points)

Les mammifères communiquent entre eux grâce à la perception de stimuli extérieurs reçus par leurs organes sensoriels. L'odorat et le goût sont éveillés par des molécules chimiques, les autres sens par des phénomènes physiques. Les différents récepteurs transmettent un signal électrique au niveau du cerveau qui capte, traite et intègre les informations.

Pour Jean de La Fontaine, «le corps est la fable, l'âme est la moralité», et les perceptions sensorielles à l'origine des comportements animaux.

En quel siècle vécut La Fontaine ? Quel anniversaire a-t-on commémoré en 1995 ? (0,25 pt)

Réponse : XVII<sup>e</sup> siècle - 300<sup>e</sup> anniversaire de sa mort.

Nous nous proposons d'étudier quelques aspects du goût.

«Des tanches qui sortaient du fond de ces demeures,  
Le mets ne lui plut pas ; il s'attendait à mieux,  
Et montrait un goût dédaigneux...»

(Le Héron, Livre septième)

Quel est l'auteur du célèbre traité de physiologie du goût écrit en 1824 et dont un fromage porte actuellement le nom ? (0,25 pt)

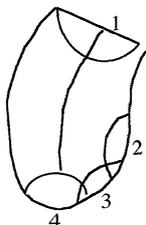
Réponse : Brillat Savarin.

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

1. (2 pts) **La langue**, récepteur du goût, possède des bourgeons gustatifs. Comme pour l'olfaction, les récepteurs de la cellule détectrice se lient avec des molécules et libèrent des neurotransmetteurs au contact des dendrites des neurones transmetteurs.

Le nombre de saveurs est infini mais on distingue quatre goûts différents : sucré, salé, amer et acide.

- 1.1. Leurs détecteurs sont situés dans des régions spécifiques de la langue, numérotées de 1 à 4, que vous indiquerez dans la colonne 2 du tableau ci-dessous.



- 1.2. Attribuer à chacune des molécules suivantes une saveur, ainsi qu'une provenance naturelle ou un caractère synthétique - par les lettres S ou N - : cyclamate, caféine, quinine, acide oxalique, chlorure de sodium, chlorure de potassium, glutamate, en remplissant les colonnes 3 et 4 du tableau.

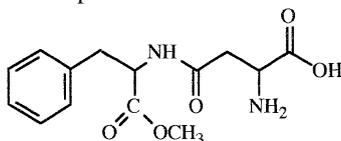
Dans le cas d'une provenance naturelle, remplir la colonne 5.

1	2	3	4	5
Saveur	Zone	Molécule	Synthétique S ou naturelle N	Si naturelle sources d'extraction
sucrée	4	cyclamate	S	
salée	3	chlorure de sodium et chlorure de potassium glutamate	N  N	mer <b>ou</b> mines  mélasse de betterave <b>ou</b> sucre (par fermentation)
acide	2	acide oxalique	N, S	oseille
amère	1	quinine caféine	N N	quinquina café <b>ou</b> thé

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

2. (2,75 pts) Les molécules **sucrées** ont des configurations spatiales spécifiques ; ainsi par exemple les acides  $\alpha$ -aminés de configuration D, qui existent à l'état naturel, sont tous sucrés, alors que les acides de configuration L peuvent être salés, sucrés ou insipides.

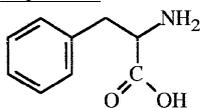
2.1. La molécule d'aspartame



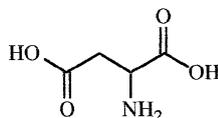
édulcorant de synthèse hypocalorique est obtenue par réaction d'un acide aminé, l'acide aspartique sur l'ester d'un autre acide aminé, la phénylalanine.

Donner les formules des acides  $\alpha$ -aminés cités ci-avant.

Réponses :



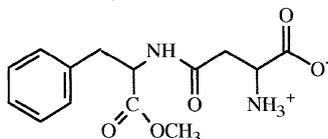
Phénylalanine



Acide aspartique

- 2.2. Que devient l'aspartame quand on le met en solution aqueuse  
– immédiatement ?  
– au bout de quelques heures ?

Réponse : réaction acido-basique intramoléculaire (ou ionisation des fonctions acide et base) avec formation du zwitterion (amphion admis) :



**hydrolyse des fonctions amide et ester** ce qui donne les deux aminoacides (phénylalanine et acide aspartique, formules

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

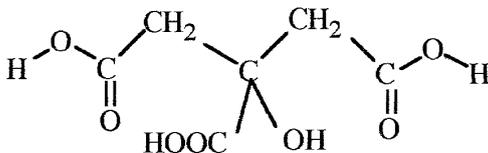
données en 2.1) et du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

(Si une ou plusieurs réactions chimiques ont lieu, dans les deux cas, donner la ou les formule(s) des produits formés, hormis celles qui, éventuellement, vous ont déjà été demandées).

- 2.3. Sur une boîte de sucrète on peut lire : «chaque pastille contient 20 mg d'aspartame et a la même saveur sucrée qu'un demi-sucre». A quelle masse de saccharose correspond une pastille d'aspartame sachant qu'une boîte de 1 kg de sucre contient cent vingt morceaux ? Sachant qu'on attribue un pouvoir sucrant de 1 au saccharose, définir et calculer le pouvoir sucrant PS de l'aspartame.

Réponse : 20 mg d'aspartame équivalent à  $\frac{1000}{120} \cdot \frac{1}{2} = 4,17$  g de saccharose soit **4170 mg donc PS  $\approx$  200 (208,5)**.

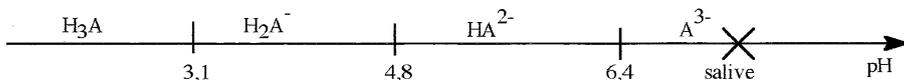
3. (4,25 pts) Les agrumes, notamment le citron, sont riches en acide citrique, triacide noté par la suite  $\text{H}_3\text{A}$  de  $\text{p}K_A$  3,1, 4,8 et 6,4.



La **saveur acide** est due aux ions hydrogène.

- 3.1. Le pH de la salive étant de 7,5, sous quelle forme se trouve majoritairement l'acide citrique au contact de la langue (vous indiquerez, sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance des différentes espèces) ? Justifier la saveur acide ressentie lors de l'ingestion d'un jus de citron.

Réponse :



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

*Par action sur la salive, basique, l'acide citrique a disparu, abaissant le pH du milieu initial.*

- 3.2. On presse un citron : on recueille 70,0 mL de jus, dont on prélève 5,0 mL qu'on dose, en présence de phénolphtaléine par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Le virage de la phénolphtaléine est obtenu pour v = 8,0 mL.

- 3.2.1. Quelle est l'allure de la courbe de titrage ?

*Réponse : Un seul saut de pH car les 3 pK sont proches : les trois acidités sont titrées ensemble.*

- 3.2.2. Quelle masse  $m_1$  d'acide citrique ( $M = 192 \text{ g mol}^{-1}$ ) pourrait être présente dans le citron ?

*Réponse : Lors du virage de la phtaléine, les trois fonctions acide ont réagi :*

*$n(\text{OH}^-)$  versés =  $n(\text{H}^+)$  fournis par l'acide =  $3n(\text{acide})$*

*$n(\text{acide}) = \frac{1}{3} \cdot 0,5 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol dans } 5 \text{ mL}$*

*soit  $n(\text{acide}) = \frac{70}{5} \cdot 1,33 \cdot 10^{-3} = 0,0187 \text{ mol}$*

*et  $m_1(\text{acide}) = n \cdot M = 3,6 \text{ g}$ .*

- 3.2.3. D'autres méthodes permettent d'affirmer qu'en réalité la masse réelle  $m_2$  d'acide citrique présent est plus faible que  $m_1$ . Comment pouvez-vous expliquer cela ?

*Réponse : D'autres acides que l'acide citrique sont présents dans le jus de citron. ( non demandé : et sont dosés simultanément - acide ascorbique, acides aminés, acide tartrique).*

4. (2 pts) La saveur **salée** est reconnue subjectivement au chlorure de sodium dont le seuil de détection est 0,02 mol L<sup>-1</sup>.

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

- 4.1. Le rôle relatif des anions et des cations dans l'activité gustative a été établi. Chez l'homme,
- pour les **chlorures**, l'ordre d'efficacité des cations, en moles, est : ammonium > potassium > calcium > sodium > lithium > magnésium,
  - pour les **sels de sodium**, l'ordre d'efficacité des anions, est : sulfate > chlorure > bromure > hydrogencarbonate > nitrate.

Donner, dans chaque série, les formules des «sels» (ou composés) les plus salés.

Réponse :  $NH_4Cl$  ou  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$      $Na_2SO_4$  ou  $2 Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ .

- 4.2. On lit sur l'étiquette d'une eau minérale gazeuse la composition suivante en mg/l.

$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$NO_3^-$
147	3	9	390	33	22	17

- 4.2.1. Cette eau semble salée : le chlorure de sodium présent peut-il justifier à lui seul cette saveur salée ? Justifier quantitativement votre réponse.

On donne :     $M(Na) = 23 \text{ g mol}^{-1}$   
                    $M(Cl) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$

Réponse :     $n(Na^+) = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ,  
                    $n(Cl^-) = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

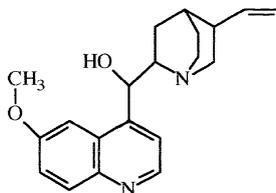
$n(NaCl) = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  : donc **non** (valeur numérique exigée, sinon 0).

- 4.2.2. Comment peut-on justifier la saveur salée de cette eau ?

Réponse : L'efficacité du sulfate de sodium et du chlorure de calcium est plus grande que celle du chlorure de sodium.

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

5. (2,25 pts) Parmi les corps **amers**, les plus actifs sont les alcaloïdes, substances organiques extraites de plantes, contenant C, H et N. Toxiques à faible dose, ils possèdent une remarquable activité physiologique, ce qui conduit à l'emploi de certains d'entre eux en thérapie : morphine, quinine, atropine, cocaïne, papavérine, strychnine...
- 5.1. La **quinine** ( $M = 324 \text{ g mol}^{-1}$ ) est en outre utilisée dans le traitement d'une maladie tropicale : laquelle ?

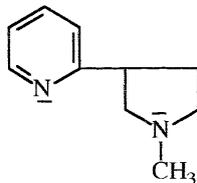


Réponse : *paludisme ou malaria.*

Son seuil de détection chez l'homme est  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . À quelle masse dissoute dans un litre d'eau peut-on la détecter ?

Réponse :  $m = M (324) * 1,5 \cdot 10^{-6} = 0,5 \text{ mg/L}$  (0,486 quand même admis).

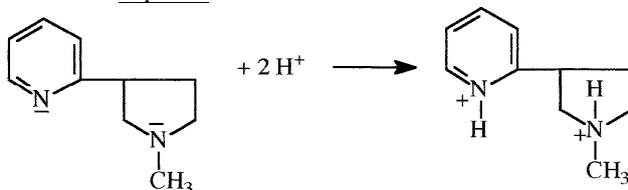
- 5.2. Pour extraire la **nicotine** (comme la plupart des alcaloïdes) des plantes, on traite ces dernières par de l'eau acidulée. La solution obtenue est ensuite séparée du reste du végétal par filtration.



- 5.2.1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu et justifier la méthode d'extraction.

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

Réponse :



Méthode d'extraction : *Contrairement à la nicotine, le sel d'ammonium, soluble dans l'eau, est récupéré dans le filtrat.*

5.2.2. Comment appelle-t-on les cigarettes à faible teneur en nicotine ?

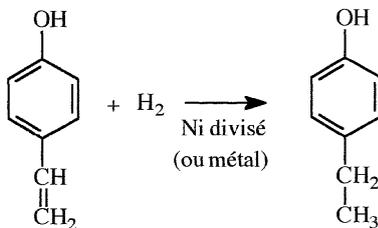
Réponse : « cigarettes légères » (ou « light » !!!).

6. (3 pts) A propos des **arômes**, qui sont les odeurs d'un aliment ou d'une boisson perçues par voie rétronasale lors de la dégustation, on distingue les arômes naturels des arômes synthétiques.

6.1. L'arôme de cuir des vins de Bourgogne est dû à la présence de *para*-vinylphénol (1) et de *para*-éthylphénol (2). Écrire l'équation-bilan permettant de passer de (1) à (2), et préciser les conditions expérimentales.

6.1. Équation-bilan permettant de passer de (1) à (2) :

Réponse :



Conditions expérimentales : *Si la pression n'est pas trop élevée, le cycle n'est pas touché.*

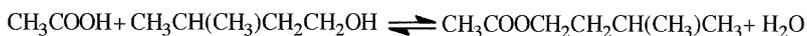
**Partie à traiter uniquement par les candidats  
de première et terminale S**

6.2. L'arôme synthétique de banane est obtenu par réaction à reflux de :

- 23,0 mL d'acide éthanóique ( $\rho = 1,04 \text{ g cm}^{-3}$ ),
- et de 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol ( $\rho = 0,83 \text{ g cm}^{-3}$ ) en présence d'acide sulfurique.

6.2.1. Écrire l'équation-bilan de la synthèse.

Réponse :



6.2.2. Quelle est la nature de la réaction ?

Réponse : *estérification.*

6.2.3. Après élimination de la phase aqueuse on obtient 8,6 g de phase organique. Quel est le rendement de la synthèse ?

Réponse :  $n_0(\text{acide}) = 23 \cdot \frac{1,04}{60} = 0,399$

$$> n_0(\text{alcool}) = 11 \cdot \frac{0,83}{88} = 0,104$$

$$r = \frac{n(\text{ester obtenu})}{n(\text{ester maximum})} = \frac{8,6}{130} = 0,066$$

(– 0,5 si plus de deux chiffres significatifs, 0 si le rendement est calculé à partir de  $n_0(\text{acide})$ ).

## 7. (4,5 pts) Les goûts et les couleurs

7.1. Quand on cuit trop longtemps un jaune d'œuf une odeur désagréable s'en dégage.

7.1.1. A quoi est-elle due ?

Réponse :  **$\text{H}_2\text{S}$  ou sulfure d'hydrogène (ou sulfane).**

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

7.1.2. D'où provient-elle ?

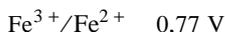
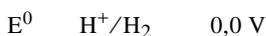
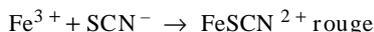
*Réponse : dégradation d'une protéine soufrée (0 si protéine ou soufrée manque).*

7.1.3. Cette substance est d'ailleurs responsable de la couleur verdâtre qui apparaît dans les œufs très cuits entre le jaune et le blanc et qui colore le blanc. Dans le jaune d'œuf existe un ion du fer : on se propose de déterminer lequel.

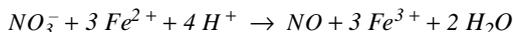
– Du thiocyanate de potassium introduit dans une solution contenant du jaune d'œuf ne modifie pas sa couleur.

– L'addition ultérieure d'acide nitrique fait apparaître une coloration rouge. Donner les équations-bilan des différentes réactions mises en jeu, en déduire quel ion du fer est présent dans le jaune d'œuf, ainsi que l'origine de la coloration verdâtre.

Données : L'ion sulfure peut donner avec l'ion du fer(II) une solution colloïdale verte et un solide noir.



*Réponse : Pas de coloration rouge en introduisant SCN<sup>-</sup> dans le jaune : pas d'ions du fer(III). L'acide nitrique oxyde le fer(II) en fer(III), qui seul donne avec l'ion thiocyanate une coloration rouge :*



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

Il y avait donc des ions du **fer(II)** dans le jaune, ce que confirme la formation de colloïde entre l'ion sulfure et l'ion fer(II).

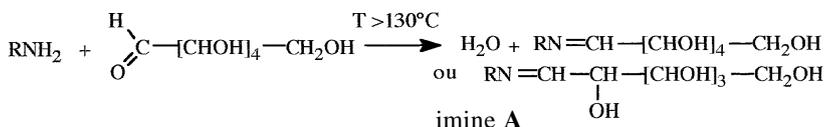
- 7.2. Si la croûte du pain a plus de goût que la mie, si le café torréfié sent si bon, c'est grâce à la réaction de Maillard très recherchée par tous les grands cuisiniers : une amine primaire fixée sur une protéine réagit à une température supérieure à 130°C avec un sucre comme le glucose.



Il y a condensation de l'amine sur la fonction aldéhyde avec départ d'une molécule d'eau pour donner une imine **A**.

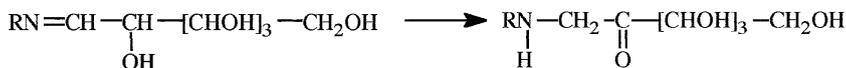
- 7.2.1. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

Réponse : Réaction de Maillard.



- 7.2.2. Une isomérisation de **A** se produit : la fonction alcool située en  $\alpha$  de la fonction imine (c'est-à-dire la plus proche de la fonction imine) est transformée en cétone pendant que l'imine se transforme en amine. C'est la réaction d'Amadori. Donner son équation-bilan.

Réponse : Réaction d'Amadori.



- 7.2.3. Pourquoi la réaction de Maillard ne peut-elle avoir lieu dans un four à micro-ondes ?

Réponse : Parce que la température n'atteint pas 130°C.

**PARTIE 1-STL**

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

**DES EXEMPLES DE MÉDIATEURS CHIMIQUES : LES PHÉROMONES**

(21,25 points)

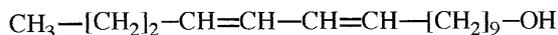
Les phéromones sont des médiateurs chimiques libérés comme signaux par certains individus d'une espèce et qui ont le pouvoir de provoquer certaines réactions chez les individus de la même espèce qui les reçoivent. Cela peut être des attractants sexuels, des signaux de regroupement ou d'alarme, des aphrodisiaques. Les phéromones sont émises en quantité infinitésimale (de l'ordre du microgramme ou du nanogramme).

**1. (9,5 pts) Le bombykol : phéromone sexuelle**

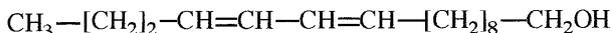
La première phéromone à avoir été isolée (1959-1962) est le bombykol, du Bombyx du mûrier (6 ng à partir de cinq cent mille femelles de ver à soie). Son nom est l'hexadéca-10,12-diène-1-ol.

1.1. Quelles sont sa formule semi-développée et sa formule brute ?

Réponse :



ou



Formule brute :  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ .

1.2. Cette phéromone peut être détectée par le bombyx à la dose de deux cents molécules par centimètre cube d'air. Sa masse molaire étant égale à  $238 \text{ g mol}^{-1}$ , exprimer la concentration correspondante en gramme par centimètre cube d'air.

Réponse :  $7,9 \cdot 10^{-20} \text{ g cm}^{-3}$  ( $8 \cdot 10^{-20} \text{ g cm}^{-3}$  admis).

1.3. Quelle est, en mole, la quantité de bombykol émise par une femelle de ver à soie ?

Réponse :  $5 (5,04 \text{ admis}) \cdot 10^{-17} \text{ mol}$ .

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

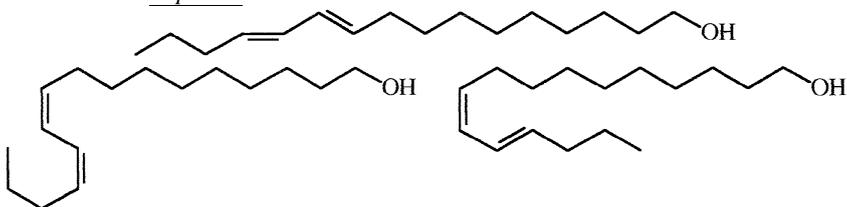
- 1.4. L'activité d'une phéromone dépend beaucoup de sa stéréochimie. Le stéréoisomère actif est le (10E,12Z)-hexadéca-10,12-diène-1-ol. Représenter ce stéréoisomère.

*Réponse :*



- 1.5. Représenter les autres stéréoisomères.

*Réponse :*



*ou équivalent par libre rotation.*

- 1.6. Le nombre de doubles liaisons peut être déterminé par réaction catalytique avec le dihydrogène.

- 1.6.1. Quel catalyseur peut-on utiliser ?

*Réponse : métal (finement) divisé ; les deux termes - métal et divisé - sont exigés. Sinon 0.*

- 1.6.2. Quel volume de dihydrogène (à  $t = 0^\circ\text{C}$  et  $P = 1$  bar) réagit sur 0,1 mole de bombykol ?

*Réponse : 4,5 L (ou 4,48 L).*

- 1.7. Le bombykol, après protection des doubles liaisons, est oxydé de façon ménagée par le dioxygène de l'air, en présence d'un catalyseur : le composé **A** obtenu réagit avec la 2,4-DNPH et la liqueur de Fehling.

- 1.7.1. Quel est le groupe fonctionnel présent dans **A** (nom et disposition des atomes) ?

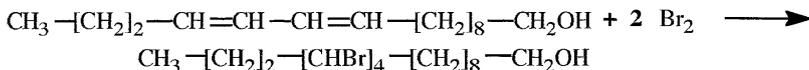
**Partie à traiter uniquement par les candidats  
de première et terminale STL**

Réponse : groupe aldéhyde



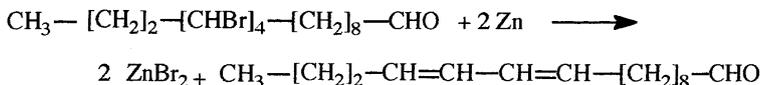
- 1.7.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui permet de protéger les doubles liaisons du bombykol.

Réponse :



- 1.7.3. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui permet de déprotéger les doubles liaisons sur **A**.

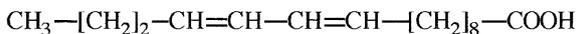
Réponse :



*0 si les coefficients ne sont pas corrects.*

- 1.7.4. Quel composé **B** (formule semi-développée et nom) peut être obtenu si l'oxydation du bombykol est réalisée en présence d'un excès d'oxydant ?

Réponse :



*acide (10E,12Z)-hexadéca-10,12-diénoïque (la moindre faute dans le nom : 0).*

- 1.7.5. Ce composé **B** peut-il être un acide gras insaturé essentiel (AGE) ? Justifier la réponse.

Réponse : Non, les AGE possèdent des doubles liaisons possédant la configuration Z. Par exemple (non demandé) est un AGE :



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

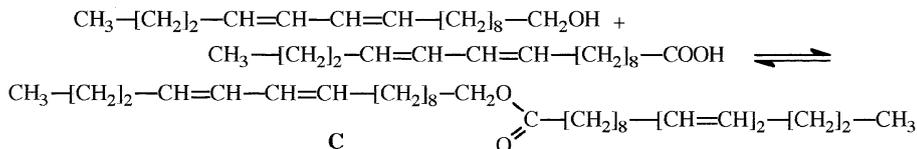
1.7.6. Ce composé **B** réagit sur le bombykol en donnant **C**, dont l'hydrogénation conduit à un composé **D** de la famille des cérides.

**I - B** et le bombykol sont-ils solubles dans l'eau ? Justifier votre réponse.

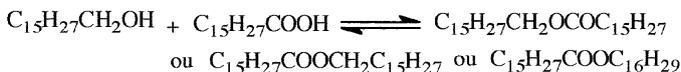
*Réponse : Non, la chaîne carbonée est trop longue et l'emporte sur la partie hydrophile OH ou COOH faiblement ionisée.*

**2 -** Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante et nommer le composé **C**.

*Réponse :*



*Écriture admise :*



*Nom de C : (10E,12Z)-hexadéca-10,12-diénoate de (10E,12Z) hexadéca-10,12-diényle.*

**3 -** Nommer le composé **D**.

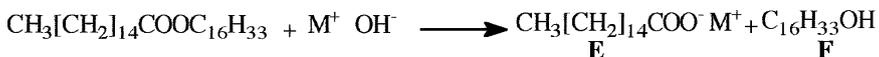
*Réponse : hexadécanoate d'hexadécanoyle (formule non demandée : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>).*

1.8. Une cire naturelle contient, entre autres composés, le composé **D**. Elle peut être utilisée comme liant de peinture.

1.8.1. La cire est alors chauffée avec une solution alcaline : écrire l'équation-bilan correspondant à la réaction qui a eu lieu et qui conduit aux composés **E** et **F**.

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

Réponse :



1.8.2. L'un des composés A, B, C... F est un savon : lequel ?

Réponse : E (ou F suivant le candidat)

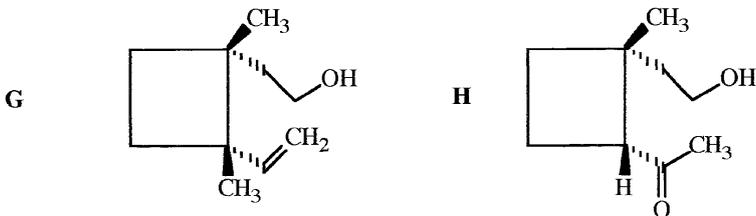
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COO}^- \text{M}^+$  (les deux ions sont exigés).

1.8.3. Pourquoi les savons sont-ils solubles dans l'eau ?

Réponse : ce sont des espèces ionisées.

2. (4,75 pts) **Le grandlure : phéromone de regroupement**

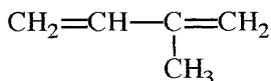
Les phéromones de ce type ont une certaine importance économique : lorsqu'un individu a trouvé une source de nourriture, il émet une phéromone signal pour diriger d'autres individus vers cette source, par exemple une réserve de grains. Le grandlure est un mélange de quatre constituants, parmi lesquels le constituant G, de la famille des terpènes, est comparable au composé H, phéromone sexuelle émise par l'anthomone, petit charançon :



Ces molécules sont biosynthétisées, par couplage initial de deux entités isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène).

2.1. Quelle est la formule semi-développée de l'isoprène ?

Réponse :



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

2.2. Les molécules **G** et **H** sont-elles chirales ? Justifier votre réponse.

Réponse : *oui, elles n'ont ni plan, ni centre de symétrie.*

2.3. Ces molécules **G** et **H** sont synthétisées par la nature, probablement par des moyens que les chimistes n'ont pas ; imaginons une suite de réactions qui permettraient de transformer **H** en **G** :

*réaction (1) : H est estérifié par l'acide acétique, en donnant I ;*

*réactions (2) et (3) : I, mis en présence d'iodure de méthyle en milieu basique donne J ;*

*réaction (4) : J est réduit en l'alcool secondaire K ;*

*réaction (5) : K est déshydraté en L ;*

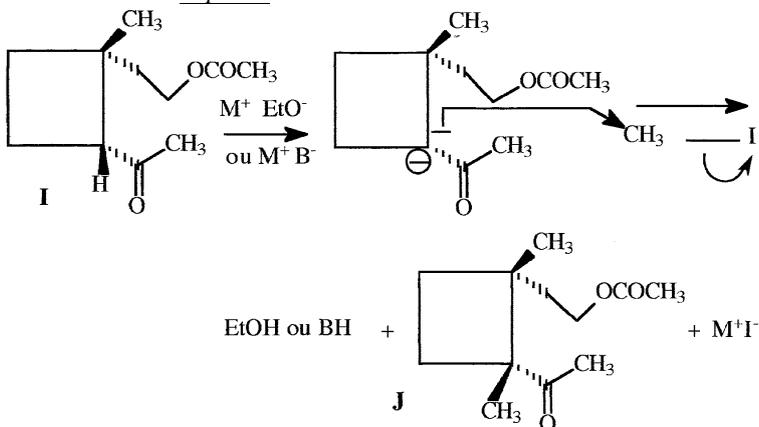
*réaction (6) : L est hydrolysé en G.*

2.3.1. Pourquoi **H** est-il préalablement estérifié ?

Réponse : *de façon à bloquer la fonction alcool, qui pourrait être déshydratée au cours de la réaction (5).*

2.3.2. Expliquer les réactions (2) et (3), et indiquer quels sont les composés **I** et **J**, en écrivant les équations des réactions de façon à mettre le mécanisme en évidence.

Réponse :



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

2.3.3. Comment réalise-t-on la réaction de réduction (4) ?

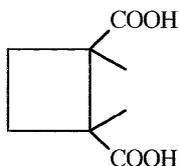
*Réponse : par le dihydrogène, sur Cu, Ni ou Pt par exemple, en phase gaz.*

2.3.4. Dans quelles conditions expérimentales réalise-t-on la réaction de déshydratation (5) ?

*Réponse : par chauffage en milieu sulfurique.*

3. (7 pts) **Étude d'un diacide M, dérivé de la phéromone de regroupement G.**

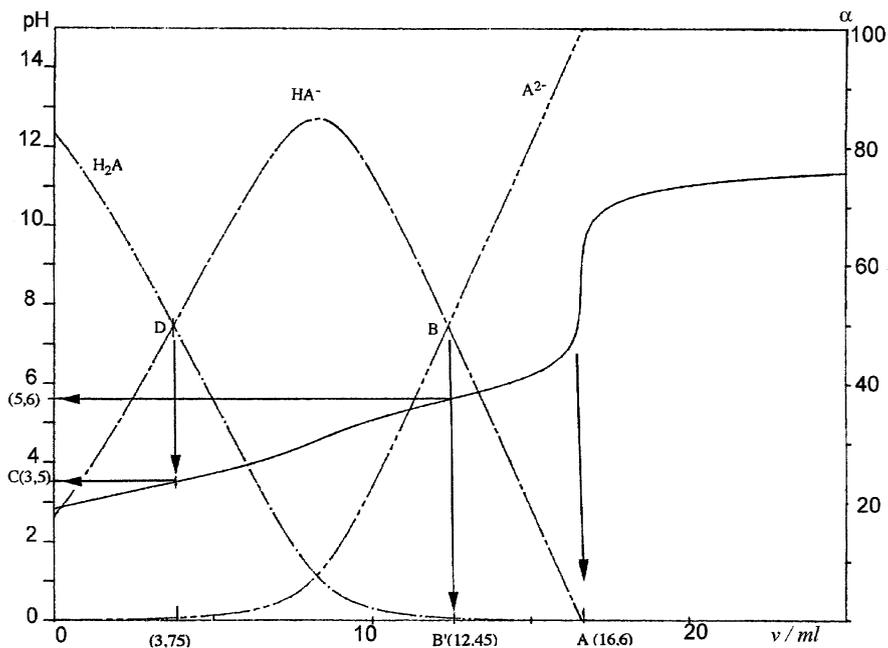
Le diacide **M** suivant :



schématisé par  $H_2A$  est biosynthétisé à partir du composé **G**. Ses constantes d'acidité sont  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ .

Les variations du pH d'une prise d'essai de 10,0 mL d'une solution aqueuse de **M** en fonction du volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , ainsi que des pourcentages des espèces majoritairement présentes, sont représentées sur le diagramme ci-contre.

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



- 3.1. Déduire du graphe la concentration de la solution aqueuse de **M**, en précisant sur la courbe quel point A vous utilisez pour obtenir le résultat.

*Réponse* : A :  $v_{e2} = 16,6 \text{ mL}$   $c = 8,3 (\pm 0,1) 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

- 3.2. Indiquer sur chaque courbe l'espèce dont le pourcentage est représenté en fonction de  $v$ .
- 3.3. Déduire du graphe, les valeurs de  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ . Expliquer comment vous procédez, en indiquant, en particulier, sur le graphe quels points B et C vous utilisez pour obtenir les résultats.



**PARTIE 2**  
**Partie à traiter par tous les candidats**

**COMMUNICATIONS ÉCRITE, AUDIOVISUELLE ET INFORMATIQUE ET COMMUNICATION CHEZ LES INSECTES (11,25 points)**

1. (4,75 pts) **Communication écrite.**

1.1. **La coloration des encres est due à divers colorants ou pigments.**

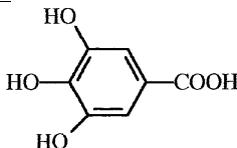
1.1.1. Dans certains cas, on utilise du sulfate de fer(II) en présence d'acide gallique ou acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque.

*I* - Lors de l'écriture, l'ion fer(II) réagit à l'air. Quelle est la propriété de l'ion fer (II) mise en jeu ?

Réponse : *réducteur.*

2 - L'ion obtenu donne un composé bleu sombre avec l'acide gallique. Donner la formule semi-développée de l'acide gallique.

Réponse :



1.1.2. Dans d'autres cas, on utilise des colorants solubles. Citer un colorant bleu, un colorant rouge, un colorant jaune.

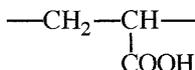
Réponse :

- *colorant bleu* : *indigo,*
- *colorant rouge* : *amarante, cochenille, rouge Sudan (au choix),*
- *colorant jaune* : *tartrazine (liste non limitative).*

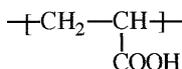
**Partie à traiter par tous les candidats**
**1.2. Les encres peuvent être classées en deux grandes catégories : les encres liquides et les encres grasses.**

1.2.1. Dans les encres liquides, se trouvent des liants comme les polymères acryliques. Écrire le motif du polymère obtenu à partir de l'acide acrylique (ou propénoïque).

Réponse :



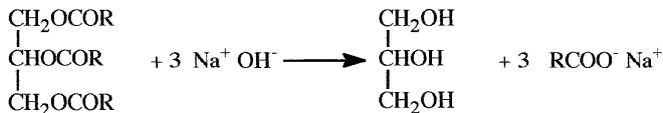
Écriture admise :



1.2.2. Les encres grasses sont chargées en résines et en huiles. L'un des réactifs conduisant à une résine glycérophthalique est le glycérol. Celui-ci peut être obtenu à partir d'un triglycéride.

1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Réponse : coefficients exigés.



2 - De quel type de réaction s'agit-il ?

Réponse : saponification.

3 - Quel est le chimiste qui s'est illustré dans l'étude de cette réaction ?

Réponse : Chevreul.

4 - Le mécanisme de cette réaction fait appel à une propriété du site carboné de la fonction ester. Quelle est cette propriété ?

Réponse : électrophile.

**Partie à traiter par tous les candidats**

1.3. **Encre sympathique.** Dans un ouvrage, on peut lire la recette suivante d'une encre sympathique : solution d'iodure de potassium à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (incolore) ; révélateur : dichlore.

1.3.1. Quel type de réaction chimique se produit lors de la révélation ?

Réponse : *oxydo-réduction (oxydation : admis).*

1.3.2. Quelle est la couleur de l'écriture obtenue après révélation ? A quelle espèce est due cette couleur ?

Réponse : *brune, diiode (0 si un des deux termes manque).*

1.3.3. Quel réactif pourrait-on ajouter à la solution d'iodure de potassium pour obtenir une écriture bleue à la révélation ?

Réponse : *amidon.*

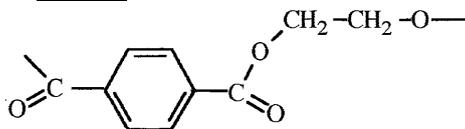
2. (3,25 pts) **Communication audiovisuelle et informatique.**

2.1. **La photographie** utilise des supports comme des polyesters.

2.1.1. L'un de ces polyesters peut être obtenu par réaction de l'acide téréphtalique (ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) et de l'éthane-1,2-diol.

**I** - Écrire le motif de ce polymère.

Réponse :



*Même remarque qu'en 1.2.1.*

**2** - Citer une application courante de l'éthane-1,2-diol.

Réponse : *antigel (admis : fabrication de polyesters).*



**Partie à traiter par tous les candidats**

3.1.1. Quelle est la relation d'isomérisation entre eux ?

*Réponse : diastéréoisomérisation.*

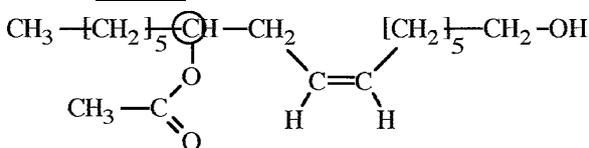
3.1.2. Par quelle lettre désigne-t-on l'isomère représenté ci-dessus ?

*Réponse : Z.*

3.1.3. Le gyptol présente une autre cause de stéréoisomérisation. Sur la formule représentée ci-dessus, entourer l'atome C responsable de cette isomérisation.

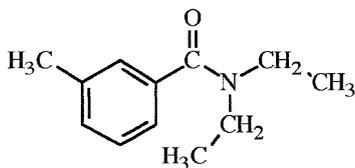
Quelle est la relation d'isomérisation entre les deux molécules correspondantes ?

*Réponse :*



*Relation d'isomérisation : énantiomérisation (expression déconseillée, mais admise : isomérisation optique).*

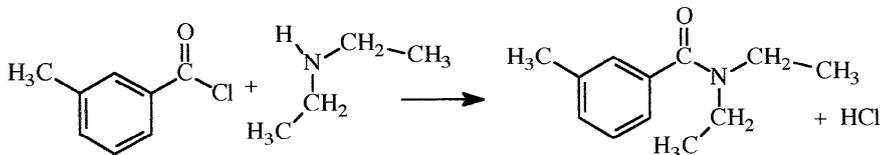
3.2. Certains composés sont des insectifuges de synthèse. L'un d'eux est la *N,N*-diéthyl-*m*-toluamide de formule :



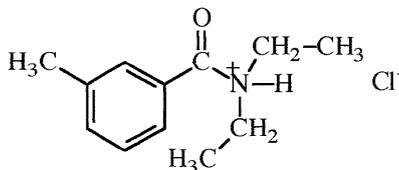
3.2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction permettant d'obtenir cet insectifuge à partir du chlorure de l'acide 3-méthylbenzoïque et d'un autre composé.

**Partie à traiter par tous les candidats**

Réponse :



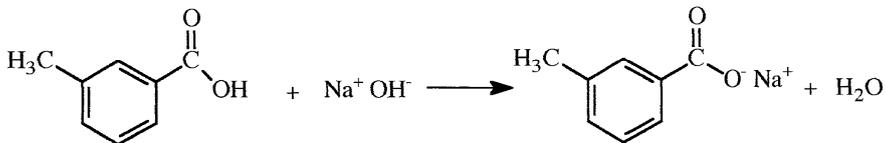
ou, admis :



- 3.2.2. Le  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple de l'acide 3-méthylbenzoïque est égal à 4,1. L'acide est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium.

1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante.

Réponse :



2 - Calculer la constante réduite de cette réaction.

Réponse :  $K_r = K_{\text{A}}/K_e = 7,9 \cdot 10^9$ .

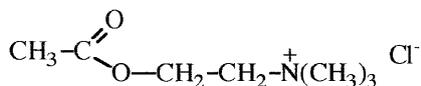
**PARTIE 3**  
*Partie à traiter par tous les candidats*

**LES MESSAGERS CHIMIQUES EN BIOLOGIE :**  
**EXEMPLE DE L'ACÉTYLCHOLINE** (14,75 points)

Les cellules de l'organisme humain, dont le nombre s'exprime en dizaines ou centaines de milliards, peuvent communiquer entre elles parfois à grande distance. Cette communication est assurée soit par l'influx nerveux, de nature électrique, soit grâce à des «messagers chimiques», dont certains sont aussi dénommés hormones.

1. (3,5 pts) Ainsi l'acétylcholine **A** intervient lorsque l'influx nerveux a parcouru un neurone (fibre nerveuse) et doit être transmis au suivant :

Réponse : **A**.



- 1.1. Quel est le nom du groupe  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$  ?

Réponse : acétoxy (acétoxy admis).

- 1.2. Quel est le nom du groupe  $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$  ?

Réponse : triméthylammonio (ion triméthylammonium admis, mais faux).

- 1.3. Si ces deux groupes étaient remplacés par des groupes hydroxyle, quel serait le nom du composé **B** ainsi formé ?

Réponse : **B** : éthane-1,2-diol ou éthylèneglycol (glycol : admis).

- 1.4. Si dans **B**, un groupe hydroxyle était remplacé par un atome de chlore, quel serait le nom du composé **D** ainsi formé ?

Réponse : **D** : 2-chloroéthan-1-ol.

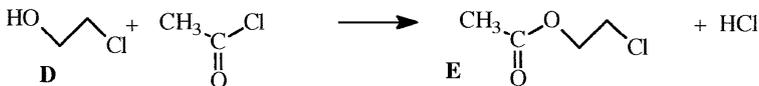
**Partie à traiter par tous les candidats**

- 1.5. A partir de quelles matières premières industrielles courantes prépare-t-on **D** ?

*Réponse* : oxyde d'éthène et HCl (éthène et hypochlorite : admis ; éthylène : admis à titre tout à fait exceptionnel).

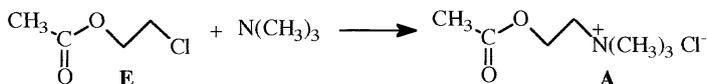
- 1.6. Théoriquement le chlorure d'éthanoyle réagit sur **D** pour donner **E**. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

*Réponse* :



- 1.7. Comment peut-on passer de **E** à **A** ? Écrire l'équation-bilan de la réaction.

*Réponse* :



## 2. (2,5 pts) Rôle de l'acétylcholinestérase

Dès que l'acétylcholine a rempli son rôle de neurotransmetteur, elle doit être aussitôt transformée par un enzyme spécifique, l'acétylcholinestérase.

- 2.1. Quel est le groupe fonctionnel de l'acétylcholine impliqué dans cette réaction ?

*Réponse* : groupe ester (ou acétate, ou éthanoate).

- 2.2. Si l'acétylcholinestérase ne peut remplir son rôle parce qu'elle a été inhibée par un produit qui bloque la partie agissante de l'enzyme, que se passe-t-il ?

*Réponse* : passage permanent de l'influx nerveux ; tétanisation ; mort.

**Partie à traiter par tous les candidats**

- 2.3. Des inhibiteurs d'acétylcholinestérase ayant une faible masse molaire et une tension de vapeur élevée ont été mis au point dans les années 1930-1940. Dans quel but ?

Réponse : fabrication de gaz de combat.

- 2.4. Les invertébrés possèdent le même système de neurotransmission que les animaux supérieurs.

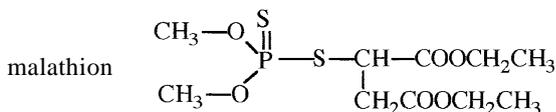
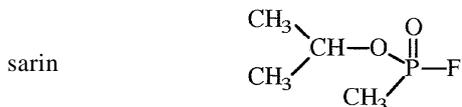
- 2.4.1. Quelle application ont reçu les inhibiteurs d'acétylcholinestérase ayant une faible tension de vapeur ?

Réponse : fabrication d'insecticides.

- 2.4.2. Cette application doit faire l'objet de précautions spéciales. Pourquoi ?

Réponse : ces produits sont en général également toxiques pour les humains.

3. (3,75 pts) **Le sarin et le malathion** sont deux exemples d'inhibiteurs d'acétylcholinestérase.



- 3.1. En comparant les deux formules, quelle application évoquée en 2.3. et 2.4.1. pouvez-vous prévoir pour chacun d'eux ?

Réponse :

- pour le sarin : gaz de combat (faible masse molaire donc forte tension de vapeur),
- pour le malathion : insecticide (masse molaire élevée donc faible tension de vapeur).

**Partie à traiter par tous les candidats**

- 3.2. Quel événement survenu il y a environ un an impliquait l'emploi du sarin ?

*Réponse : attentat dans le métro de Tokyo (attentat au Japon : réponse suffisante) qui fit de nombreuses victimes.*

- 3.3. Ces inhibiteurs doivent leur efficacité à leur faculté de réagir sur le groupe hydroxyle de l'enzyme responsable de l'activité et de former un dérivé phosphorylé inactif. Quel est l'atome ou le groupe partant qui permet cette réaction dans le cas du sarin ?

*Réponse : F ( le sarin est un fluorure d'acide phosphonique).*

- 3.4. Sachant que la géométrie (déterminée par la méthode VSEPR) autour de l'atome de phosphore dans les molécules de sarin et de malathion est la même que celle qui existe autour de l'atome d'azote dans le groupe  $\text{—}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ , justifier le qualificatif «d'inhibiteur compétitif» pour le sarin ou le malathion.

*Réponse : ils peuvent se substituer à l'acétylcholine au sein du site actif de l'enzyme.*

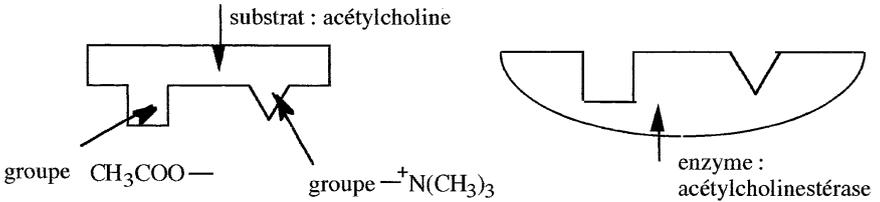
- 3.5. L'expérience met en évidence un second type d'inhibiteurs compétitifs de l'acétylcholinestérase, constitué par des acétates d'alkyles de formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{-COOR}$ .

On peut alors en déduire que l'acétylcholine se fixe dans le site actif de l'enzyme par deux points d'ancrage.

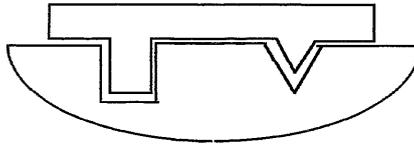
- 3.5.1. Montrer alors qualitativement qu'en présence d'une très forte quantité d'acétylcholine, la vitesse de la réaction de destruction du substrat tend vers une valeur nulle. On pourra utiliser des schémas simples, en

**Partie à traiter par tous les candidats**

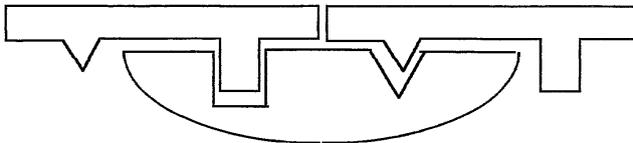
représentant le substrat et l'enzyme par les schémas suivants :



*Réponse* : Une grande quantité d'acétylcholine (par rapport à l'enzyme) tend évidemment à réduire la vitesse de la réaction de destruction, qui correspond à la configuration suivante (1) :



En présence d'un excès d'acétylcholine on a le schéma suivant (2) :



Deux molécules de substrat se fixent sur l'enzyme, qui ne fonctionne plus et ne détruit plus l'acétylcholine.

- 3.5.2. En déduire sans calculs que la vitesse de la réaction de destruction de l'acétylcholine passe par un maximum quand la concentration en acétylcholine augmente.

*Réponse* : La destruction maximale correspond à la configuration (1).

**Partie à traiter par tous les candidats**
**4. (5 pts) Catalyse enzymatique et reconnaissance chimique**

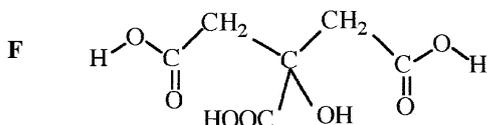
Nous avons déjà indiqué la très grande sélectivité des enzymes vis-à-vis des molécules de substrat. En particulier, les enzymes sont capables de différencier des substrats énantiomères. Nous allons essayer dans ce paragraphe de développer un modèle simple de reconnaissance d'énantiomères.

4.1. Compte tenu de la structure des molécules composant les enzymes, justifier que ces dernières constituent des entités chirales.

*Réponse : construction à base d'acides  $\alpha$ -aminés chiraux, énantiomériquement purs.*

4.2. On s'intéresse maintenant à une molécule du type  $AX_2YZ$ , où X, Y et Z sont trois groupes différents fixés sur un même atome central.

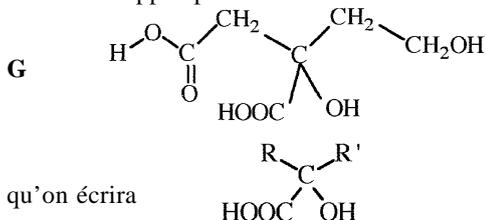
L'acide citrique **F** constitue une molécule de ce type et intervient notamment dans le cycle de Krebs :



4.2.1. Justifier que l'acide citrique est un composé achiral.

*Réponse : plan de symétrie, pas de  $C^*$ .*

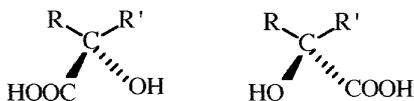
4.2.2. Un tel composé achiral est susceptible d'être transformé par réduction de l'un des groupes carboxyle terminaux en le composé suivant **G**, de formule semi-développée plane :



**Partie à traiter par tous les candidats**

Montrer que le composé obtenu est chiral. Représenter dans l'espace les deux énantiomères, en plaçant les groupes R et R' dans le plan de la figure.

Réponse : un seul atome de carbone asymétrique.



- 4.2.3. L'acide citrique achiral pouvant donner lieu à la formation d'un composé chiral est appelé composé *prochiral*.

On constate expérimentalement que la réduction de l'acide citrique par un réducteur achiral conduit à la formation d'un mélange des deux énantiomères du composé **G**, en proportions égales.

Comment appelle-t-on un tel mélange ?

Réponse : *mélange racémique* (Pour information : du latin *racemus*, raisin (Pasteur a isolé l'acide tartrique racémique du moût de raisin ; in *La Molécule et son double*, Jean Jacques)).

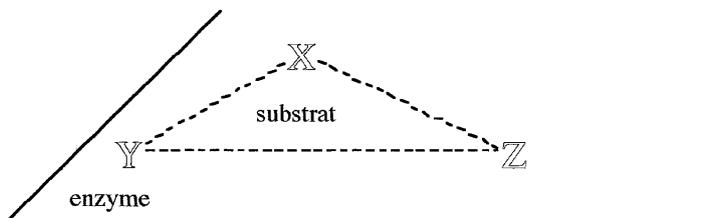
En revanche la réduction *in vivo* de l'acide citrique, catalysée par un enzyme chiral, conduit à la formation d'un seul des énantiomères. On se propose de justifier à l'aide d'un modèle simple ce résultat expérimental, à rapprocher des observations faites aux questions précédentes. On utilisera comme substrat AX<sub>2</sub>YZ (représentant **F**), susceptible de se transformer en AXYZT (représentant **G**).

On suppose que l'enzyme reconnaît le substrat en le fixant dans le site actif par trois points d'attache : X, Y et Z.

- 4.2.4. Supposons dans un premier temps que l'enzyme ne soit pas chiral, et représentons-le par un plan, accessible avec la même probabilité par au-dessus et par

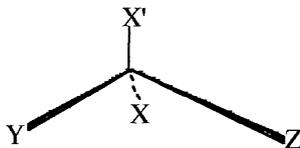
**Partie à traiter par tous les candidats**

en-dessous, avec trois sites de fixation pour X, Y et Z. On notera X et X' (c'est-à-dire  $\text{CH}_2\text{COOH}$  dans le cas de l'acide citrique) les deux branches a priori équivalentes du substrat.



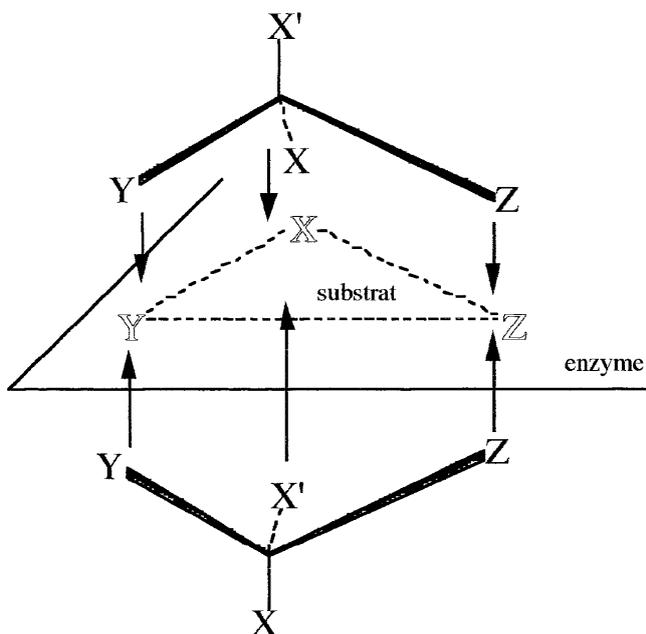
Montrer par un schéma simple que l'enzyme ne différencie pas les branches X et X', autrement dit que la molécule de substrat  $\text{AXX}'\text{YZ}$  peut se fixer dans le site actif tant par la branche X que par la branche X' en utilisant la représentation suivante pour le substrat :

Réponse :



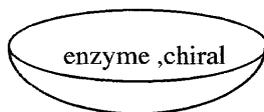
*l'enzyme étant toujours représentée par un plan.*

**Partie à traiter par tous les candidats**



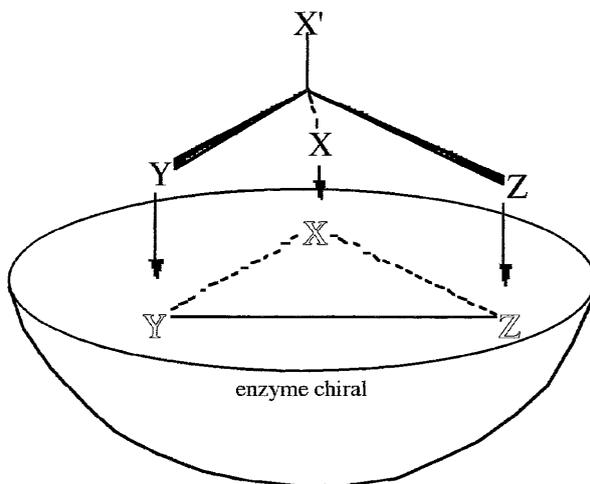
*Attaque par dessous, fixation par la branche X'. Les deux attaques sont équiprobables, le plan achiral (l'enzyme) ne différencie pas les groupes X et X'.*

- 4.2.5. Supposons maintenant l'enzyme chiral et représentons-le par une demi-sphère (voir schéma ci-dessous) accessible uniquement par la face plane. Montrer alors que la fixation du substrat n'est possible que par l'une seulement des branches X ou X' (ou exclusif).

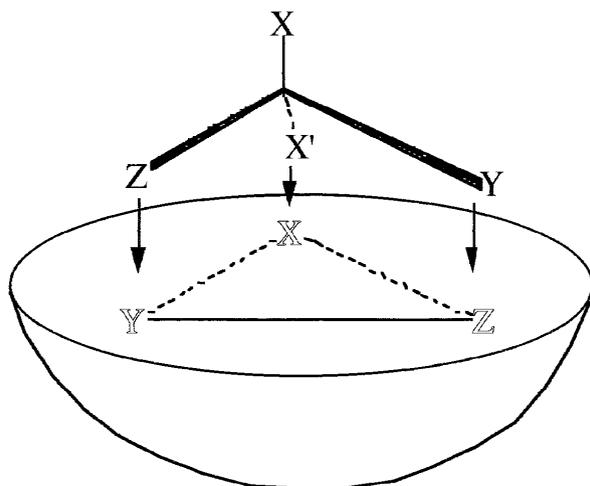


*Réponse : Attaque par dessus, possible (figure 1). Si le composé se présente avec la branche X' dirigée vers l'enzyme : reconnaissance impossible (figure 2).*

**Partie à traiter par tous les candidats**



**Figure 1**



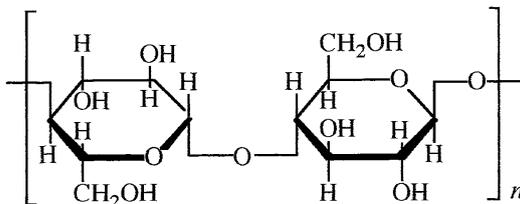
**Figure 2**

Grâce à ce modèle simplifié, on peut donc expliquer que l'enzyme chiral différencie les deux branches a priori identiques du substrat et ne conduit donc qu'à la formation d'un seul énantiomère, par modification exclusive de la branche X' en T.

**PARTIE 4**  
**Partie à traiter par tous les candidats**

**UN POLYMÈRE HYDROPHILE DE SYNTHÈSE (13,5 points)**

1. (3 pts) **La cellulose** est très répandue dans la nature :



1.1. Citer ses deux sources principales pour ses applications.

Réponse : bois et coton.

1.2. Elle est très fortement hydrophile : à quoi est due son affinité élevée pour l'eau ?

Réponse : aux nombreuses possibilités de liaisons hydrogène des groupes hydroxyle de sa molécule.

1.3. La rayonne est chimiquement de l'acétate de cellulose.

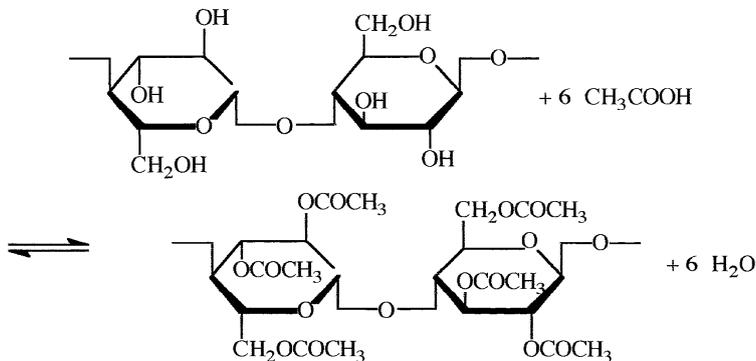
1.3.1. Elle est peu hydrophile. Pourquoi ?

Réponse : la presque totalité des groupes hydroxyle sont estérifiés.

1.3.2. Écrire sur un motif l'équation-bilan de la fabrication du triacétate de cellulose à partir d'acide acétique.

**Partie à traiter par tous les candidats**

Réponse :



*coefficients exigés, sinon 0.*

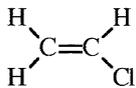
- 1.3.3. Pourquoi appelle-t-on le polymère obtenu, qui est une fibre textile, «triacétate» ?

Réponse : parce qu'il renferme trois groupes fonctionnels (ou fonctions) acétate par groupe glucosique en C<sub>6</sub>.

2. (1,25 pts) Un des polymères de synthèse les plus répandus est le **PVC, poly(chlorure de vinyle)**, fabriqué à partir d'UN monomère.

- 2.1. Écrire la formule développée du monomère, en respectant les angles de liaison.

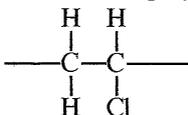
Réponse :



*angles voisins de 120°, sinon 0.*

- 2.2. Écrire le motif élémentaire du polymère.

Réponse :



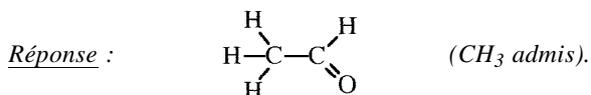
**Partie à traiter par tous les candidats**

- 2.3. Ce polymère est hydrophobe, car le chlore n'engendre pas de liaisons hydrogène. Quelle modification de sa formule pourrait conduire à un polymère hydrophile ?

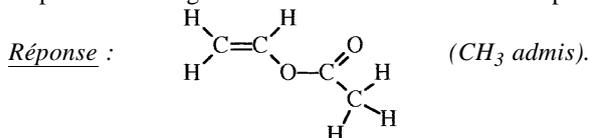
Réponse : en remplaçant les atomes Cl par des groupes OH.

3. (9,25 pts) Le monomère qui permettrait de fabriquer ce polymère hydrophile n'est pas stable, il s'isomérisé en éthanal.

- 3.1. Écrire la formule développée de ce dernier composé.

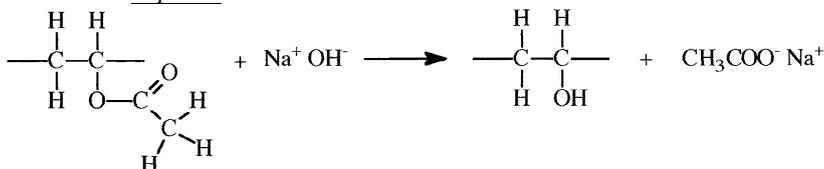


- 3.2. Pour tourner cette difficulté, on polymérise un autre monomère, l'acétate de vinyle : écrire sa formule développée, en respectant les angles dans le cas des liaisons multiples.



- 3.3. Le polymère obtenu est traité par l'hydroxyde de sodium. Écrire sur le motif élémentaire du polymère l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

Réponse :



- 3.4. Quel est le nom du polymère ainsi obtenu ?

Réponse : poly(alcool vinylique) ou alcool polyvinylique.

- 3.5. Peut-on dire que le caractère hydrophile de ce polymère est du même ordre de grandeur que celui de la cellulose ? Pourquoi ?

**Partie à traiter par tous les candidats**

Réponse : oui, car dans les deux cas, on a un groupe – OH libre pour **deux** atomes C (**non négociable**).

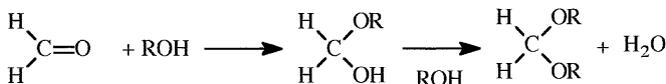
- 3.6. En fait, les polymères obtenus de cette manière sont solubles dans l'eau. Pour les rendre insolubles, tout en leur conservant leur caractère hydrophile, on les traite par une petite quantité de méthanal.

Écrire la formule de Lewis du méthanal.

Réponse :  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$       présence des deux doublets sur O indispensable, sinon 0.

- 3.7. La double liaison C = O peut additionner une molécule d'alcool ROH. Le produit de la réaction réagit sur une autre molécule ROH par une réaction de déshydratation : on obtient un acétal. Écrire les deux équations-bilan correspondantes.

Réponse :



- 3.8. Si les groupes hydroxyle appartiennent à deux chaînes différentes du polymère, que se forme-t-il ?

Réponse : il se forme un **pontage** ou une **liaison** entre les deux chaînes.

- 3.9. Quelles sont les conséquences sur la masse molaire du polymère ?

Réponse : elle augmente.

Quelles sont les conséquences sur la solubilité dans l'eau du polymère ?

Réponse : elle diminue.

- 3.10. Que se passe-t-il si on augmente progressivement la quantité de méthanal ? Voyez-vous une analogie avec la fabrication du caoutchouc ?

