

NOTE :/.....

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

EPREUVES REGIONALES 2003

ACADEMIE DE NANCY-METZ .

DUREE DE L'EPREUVE : 2 h 30

NOM et Prénom : M - Mlle.....Sexe : M. F.

ETABLISSEMENT : Ville : CLASSE :

ADRESSE PERSONNELLE :

.....
Tél. : Date de naissance : / / 19.....

Cette partie doit être impérativement remplie et avec SOIN.

RECOMMANDATIONS GENERALES : il est demandé de lire avec attention les questions posées et d'y répondre avec précision et concision dans le cadre imposé.

L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée.

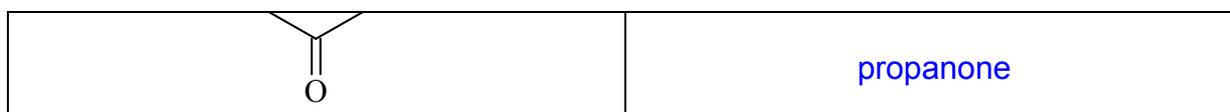
Les quelques calculs seront faits à la main. Une bonne approximation sera suffisante pour que le résultat soit considéré comme correct.

I - Les ongles



On considère un dissolvant constitué par un mélange eau-acétone

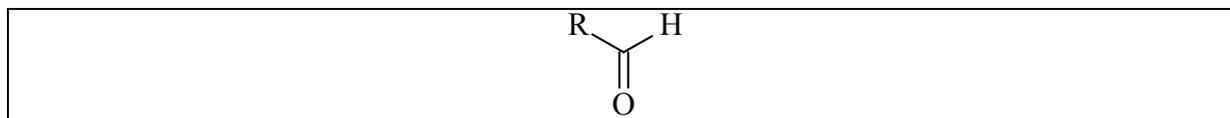
1.1. Donner la formule et le nom systématique de l'acétone.



1.2. Quel est le nom du groupe fonctionnel présent dans une cétone ?

Groupe carbonyle

1.3. Donner la formule générale d'un aldéhyde ?



Détermination de la concentration en acétone dans un vernis

Le dosage comporte les étapes suivantes :

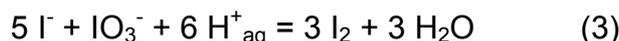
Dismutation du diiode en ions iodure I^- et iodate IO_3^- . La réaction a lieu en milieu basique :



Réaction entre les ions iodate et une cétone méthyliée avec formation entre autres de triiodométhane et d'ions carboxylate.



On repasse ensuite en milieu acide afin de transformer les ions IO_3^- et I^- qui n'ont pas réagi en diiode :

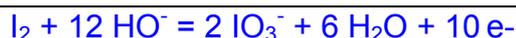


On dose alors le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C_0 connue (réaction (4))

1.4.1. Quel nom donne-t-on habituellement au triiodométhane ?

iodoforme

1.4.2. Retrouver les demi-équations redox relatives à l'équation (1)



1.4.3. Pourquoi parle-t-on de dismutation du diiode dans la réaction d'équation (1) ?

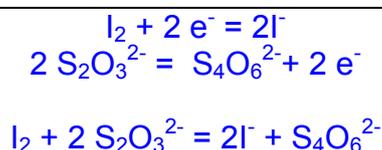
L'élément iode est oxydé en IO_3^- et réduit en I^- .

1.4.4. Le diiode est-il soluble dans l'eau ? Comment prépare-t-on une solution aqueuse de diiode ?

Le diiode est très peu soluble dans l'eau.

On dissout I_2 dans une solution d'iodure de potassium.

1.4.5. Retrouver l'équation correspondant à la réaction (4) sachant que les couples redox mis en jeu sont les couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$



1.4.6. Quel est le nom de l'ion $S_4O_6^{2-}$?

Ion tétrathionate

1.4.7. Etablir la relation entre la quantité (exprimée en mol) de I_2 dosé (par $S_2O_3^{2-}$) et la quantité (en mol) de $S_2O_3^{2-}$ versé à l'équivalence.

$$n(I_2)_{\text{dosé}} = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé à l'équivalence}}$$

Pour déterminer la concentration en acétone dans le dissolvant, on réalise les solutions suivantes :

- Solution « essai »

On introduit $E = 5,0$ mL de solution de dissolvant **diluée 100 fois**, 20,0 mL d'une solution de diiode et 15 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium. On laisse réagir pendant 15 min. On ajoute alors 15 mL d'une solution d'acide sulfurique.

- Solution « témoin »

On procède comme pour la solution « essai » en remplaçant la solution de dissolvant par de l'eau distillée.

dans lesquelles on dose le diiode présent par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire C_0 .

1.4.8. En appelant n_E la quantité de I_2 dosé par $S_2O_3^{2-}$ dans l'erlen "Essai" et n_T la quantité de I_2 dosé par $S_2O_3^{2-}$ dans l'erlen "Témoin", exprimer n_E et n_T en fonction de C_0 , V_E et V_T , V_E et V_T désignant respectivement les volumes (exprimés en mL) de solution

de thiosulfate de sodium versés à l'équivalence dans l'erien "Essai" et dans l'erien "Témoin".

$$n_E = \frac{1}{2} C_0 V_E \times 10^{-3}$$

$$n_T = \frac{1}{2} C_0 V_T \times 10^{-3}$$

1.4.9. Exprimer la quantité n de cétone méthylée qui a réagi avec IO_3^- dans l'erien "Essai" en fonction de n_E et de n_T .

$$n = \frac{1}{3} (n_T - n_E)$$

1.4.10. En déduire l'expression de la concentration C en acétone dans le dissolvant dilué en fonction de la concentration C_0 de la solution de thiosulfate de sodium, des volumes E , V_E et V_T , E désignant le volume de la prise d'essai de solution de **dissolvant diluée 100 fois**.

$$C = \frac{1}{6} C_0 (V_T - V_E) / E$$

1.4.11. En déduire la valeur de la concentration en acétone dans le dissolvant sachant que :

$C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $E = 5,0 \text{ mL}$; $V_E = 2,7 \text{ mL}$; $V_T = 20,7 \text{ mL}$.

$$C = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.5.1. Les cétones forment un précipité jaune avec la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) appelé 2,4-dinitrophénylhydrazone.

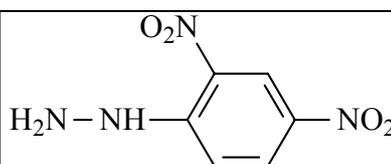
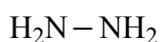
Ce composé solide après purification permet d'identifier la cétone. Expliquer le principe de cette méthode d'identification d'une cétone.

La température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone d'une cétone donnée est caractéristique de cette cétone.

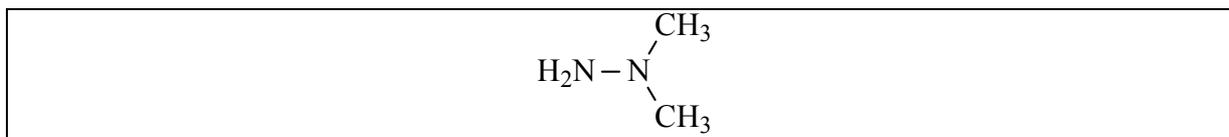
1.5.2. Quel est le nom de l'opération chimique réalisée lorsque l'on redissout le précipité dans le minimum d'éthanol à chaud?

Recristallisation

1.5.3. Ecrire les formules développées de l'hydrazine (N_2H_4) et de la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine)



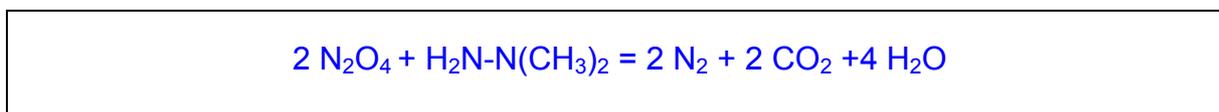
1.5.4. L'hydrazine est fabriquée par ATOFINA (Groupe TOTALFINAELF à LANNEMEZAN (65). Un des composés dérivés de l'hydrazine est l'UDMH, abréviation du nom scientifique anglais : UnsymetricalDiMethylHydrazine. Ecrire la formule développée de l'UDMH



1.5.5. L'UDMH est l'un des deux ergols liquides utilisés dans la propulsion des deux premiers étages de la fusée ARIANE IV, l'autre étant le peroxyde d'azote N_2O_4 . Dans une réaction de combustion, on associe un comburant et un carburant. Préciser le rôle (carburant ou comburant) de chaque réactif.

UDMH	carburant
N_2O_4	comburant

1.5.6. Ecrire l'équation de la réaction associée à la combustion de ces deux ergols liquides, sachant que l'on obtient du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone.



1.5.7. L'usine AZF de Toulouse a été victime d'un terrible accident en septembre 2001. Donner le nom et la formule chimique du produit responsable de cette explosion.

$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$	Nitrate d'ammonium
----------------------------	--------------------

La SNPE est un groupe industriel français dont les activités principales sont centrées sur la fabrication de produits pour l'armement, de propergols solides pour les lanceurs spatiaux et d'intermédiaires de synthèse pour les industries agrochimiques et pharmaceutiques. L'usine de Toulouse de la SNPE est située à proximité immédiate de l'usine AZF.

1.5.8. Quelle est la signification du sigle SNPE ?

Société Nationale des Poudres et Explosifs

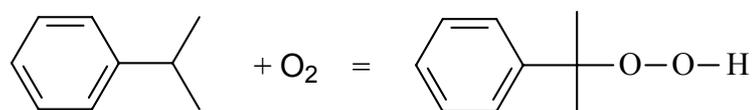
1.6. De nombreux dissolvants pour vernis à ongles ne contiennent pas d'acétone mais un autre solvant. Lequel ?

L'éthanoate (acétate) d'éthyle.

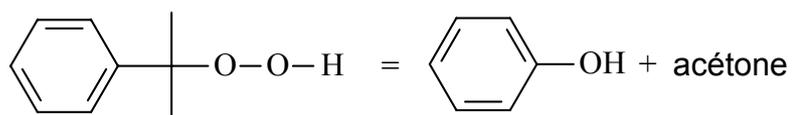
Synthèse industrielle du phénol et de l'acétone

Cette synthèse a lieu en deux étapes indépendantes

La première consiste à oxyder le cumène ou isopropylbenzène par le dioxygène en présence d'un catalyseur. On obtient de l'hydroperoxyde de cuményle :

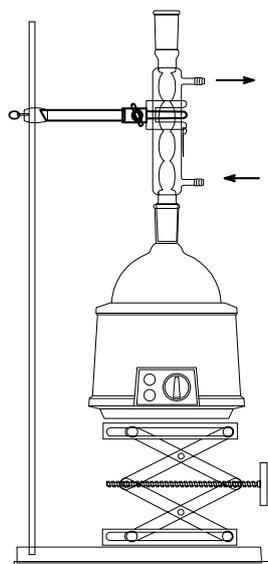


La seconde est la scission de l'hydroperoxyde de cuményle suivant la réaction :

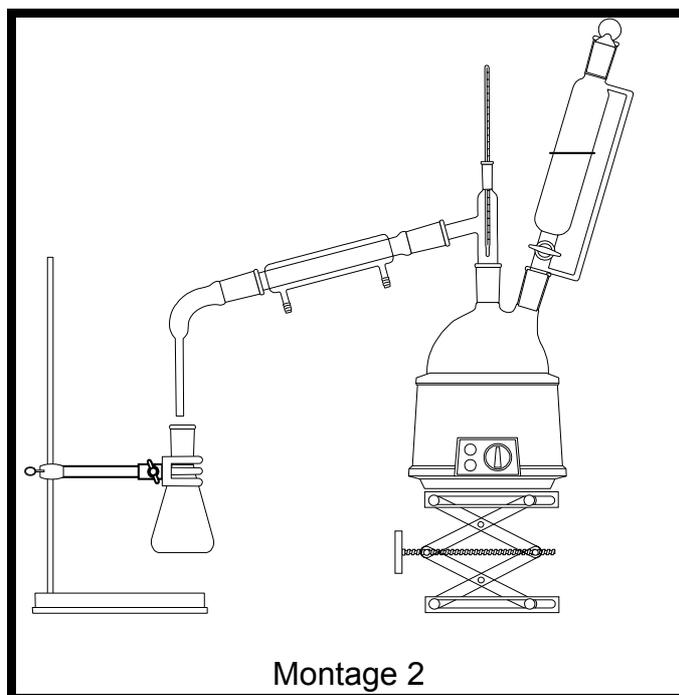


Lorsque la réaction est terminée on ajoute au mélange du phénolate de sodium puis l'ensemble est soumis à une hydrodistillation.

1.7.1. Lequel des 2 montages ci-dessous utiliseriez-vous pour réaliser une hydrodistillation au laboratoire ? Entourer la bonne réponse



Montage 1



Montage 2

1.7.2. Justifier votre réponse.

- le montage 1 est celui du chauffage à reflux : on ne récupère pas de distillat !
- dans le montage 2 le réfrigérant permet de condenser les vapeurs émises
- l'ampoule de coulée du montage 2 permet de faire l'appoint en eau

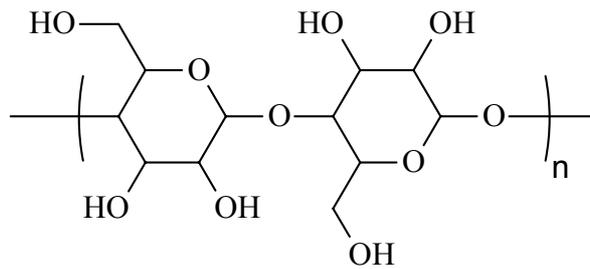
Préparation d'une nitrocellulose

Par action de l'acide nitrique sur un alcool R-OH, on obtient un ester nitrique.

1.8.1. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.



La cellulose est un polymère dont le motif est représenté ci-dessous.

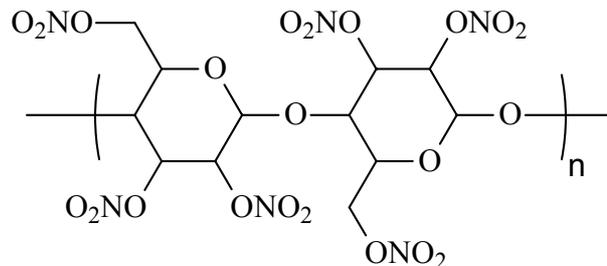


1.8.2. Donner la formule brute du motif ci-dessus.

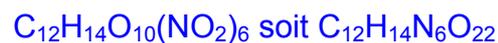


On envisage la nitration **totale** de la cellulose.

1.8.3. Ecrire la formule topologique du motif de la nitrocellulose.



1.8.4. Donner la formule brute du motif de la nitrocellulose.



1.8.5. Quel est le pourcentage massique de l'azote dans la nitrocellulose envisagée précédemment. On donnera le résultat sous forme fractionnaire puis on en donnera une valeur approchée.

$$\frac{6 \times 14}{144 + 14 + 84 + 352} = \frac{84}{594} \approx \frac{84}{600} = 0,14 \text{ soit } 14 \%$$

$$M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$$

1.8.6. Citer deux applications de la nitrocellulose.

explosifs

verniss

II - Les cheveux



A la télévision, aux heures de grande écoute, il apparaît souvent des spots publicitaires relatifs aux soins du visage, de la peau et des cheveux. Un célèbre mannequin d'origine allemande à la chevelure blonde termine son intervention par ces mots "Parce que je le vau**x** bien !".

2.1.1. Quel est le nom de ce mannequin ?

Claudia SCHIFFER

Ce spot est sponsorisé par un grand groupe industriel français, de dimension internationale, présent également dans les retransmissions télévisées des Grands Prix de Formule 1.

2.1.2. Quel est le nom de ce groupe ?

L'OREAL

2.2. Quel est le diamètre d'un cheveu. Entourer la bonne réponse.

8 nm

2 μ m

20 μ m

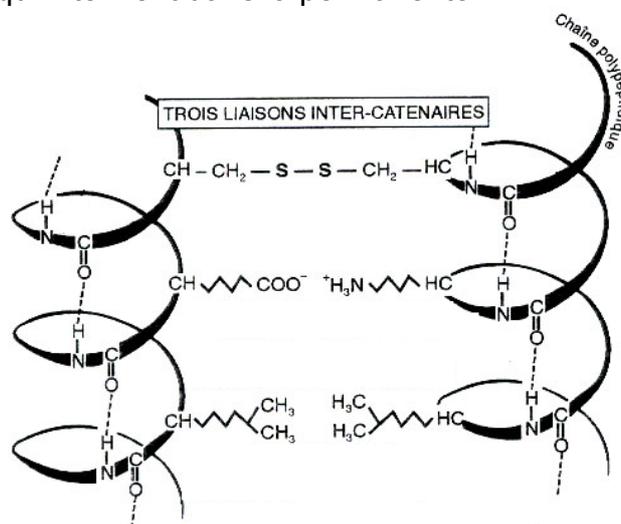
2.3.1. Les cheveux sont faits d'une protéine en fibre. Laquelle ?

La kératine

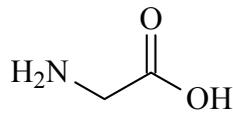
La figure ci-dessous représente une superhélice constituée par l'enroulement l'une sur l'autre de deux chaînes polypeptidiques (hélices α).

On y distingue trois liaisons inter-caténares.

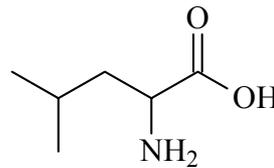
2.3.2. Entourer celle qui intervient dans la permanente.



La chaîne polypeptidique est constituée d'un enchaînement d'acides aminés, essentiellement de la glycine et de la leucine.

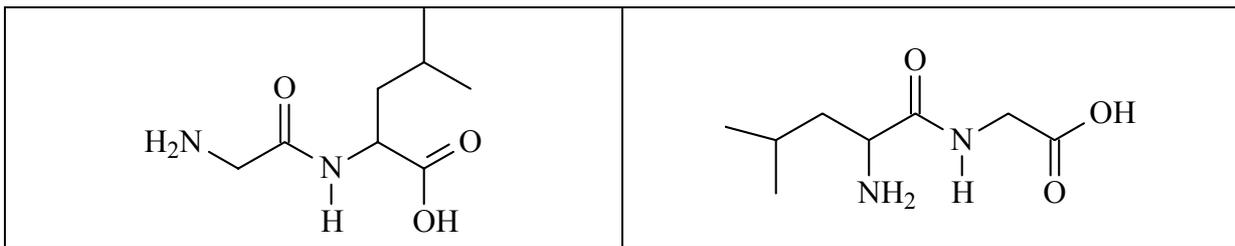


glycine



leucine

2.3.4. Donner la formule des deux dipeptides susceptibles d'être obtenus par réaction de la glycine sur la leucine.



2.3.5. Comment appelle-t-on la liaison formée lors de la dimérisation ?

Liaison peptidique

L'acide thioglycolique

Le liquide de permanente contient de l'acide thioglycolique HS-CH₂-COOH.

2.4.1. Quel est l'effet chimique de l'acide thioglycolique sur le cheveu ?

Rupture des ponts disulfure

2.4.2. L'étiquetage des flacons contenant de l'acide thioglycolique comporte les pictogrammes suivants dont on donnera la signification.

	
Corrosif	Toxique

La fiche toxicologique de l'acide thioglycolique comporte les indications suivantes :

DL₅₀

Rat (Orale) : 114 mg/kg

Lapin (Orale) : 119 mg/kg

Lapin (Cutanée) : 848 mg/kg

2.4.3. Quelle est la signification de l'abréviation DL₅₀ ?

Dose Létale pour 50% d'une population.

Les consignes de stockage de l'acide thioglycolique sont : Séparer des oxydants forts et des bases fortes.

2.4.4. Interprétez ces consignes à partir des propriétés chimiques de l'acide thioglycolique

Fonction acide : susceptible de réagir avec les bases

Réducteur : susceptible de réagir avec les oxydants

L'acide thioglycolique a pour formule : HS-CH₂-COOH.

C'est un diacide H₂A. A 25 °C, les pKa des couples H₂A/HA⁻ et HA⁻/A²⁻ valent respectivement 3,6 et 10,5.

A titre de comparaison :

pKa(CH₃COOH / CH₃COO⁻) = 4,8

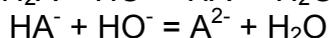
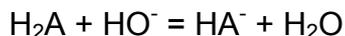
pKa (C₂H₅SH / C₂H₅S⁻) = 11,0

2.4.5. Donner pour l'acide thioglycolique les formules développées des espèces notées HA⁻ et A²⁻.

HA⁻ : HS-CH₂-COO⁻

A²⁻ : ⁻S-CH₂-COO⁻

Lors de l'addition progressive d'une solution d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide thioglycolique, les réactions successives :



ont lieu.

2.4.6. Développer des arguments pour choisir parmi les deux courbes ci-dessous celle qui correspond au dosage pH-métrique de 100 mL d'une solution d'acide thioglycolique de concentration molaire Ca=1,0×10⁻² mol.L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire Cb=1,0×10⁻¹ mol.L⁻¹

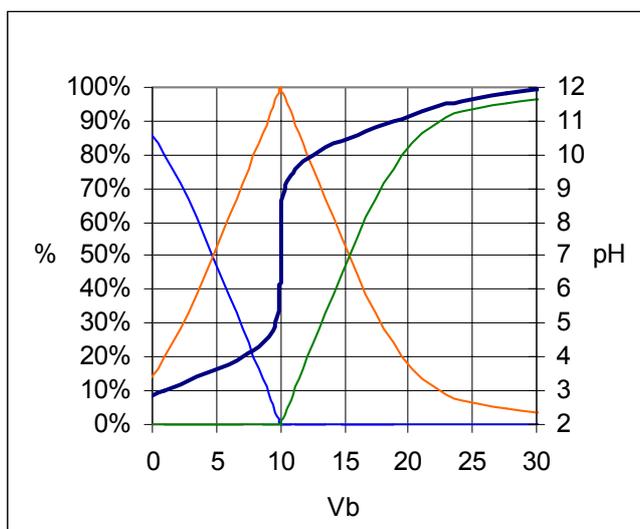


Fig. 1

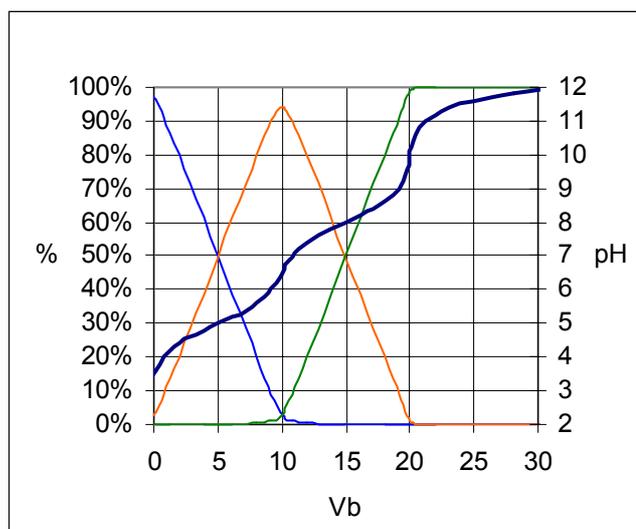


Fig. 2

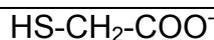
En plus de la courbe représentative de $\text{pH} = f(V_b)$, sont également représentées les évolutions des pourcentages des espèces H_2A , HA^- et A^{2-}

A la demi-équivalence (5 mL) de la réaction $\text{H}_2\text{A} + \text{HO}^- = \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$ on a ici
 $\%(\text{H}_2\text{A}) = \%(\text{HA}^-)$ donc $\text{pH} = \text{pKa}(\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-) = 3,6$
A la demi-équivalence (15 mL) de la réaction $\text{HA}^- + \text{HO}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ on a ici
 $\%(\text{A}^{2-}) = \%(\text{HA}^-)$ donc $\text{pH} = \text{pKa}(\text{HA}^- / \text{A}^{2-}) = 10,5$

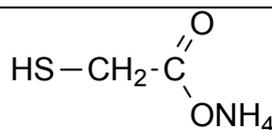
C'est la **figure 1** qui correspond au dosage de l'acide thioglycolique.

Dans un liquide à permanente, on n'utilise pas l'acide thioglycolique libre mais une solution diluée de thioglycolate d'ammonium.

2.4.7. Sachant que le pH de ces solutions est voisin de 9, sous quelle forme se trouve l'acide thioglycolique ?

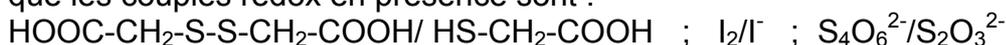


2.4.8. Donner la formule pour le thioglycolate d'ammonium.



Le liquide à permanente contenant plusieurs espèces chimiques ayant des propriétés acido-basiques, on détermine la valeur de la concentration en ions thioglycolate par des réactions d'oxydoréduction.

2.4.9. Donner le principe du titrage (sans écrire les équations des réactions) sachant que les couples redox en présence sont :



Successivement, on

- oxyde l'acide thioglycolique par I_2 en utilisant un excès de I_2 .
- dose l'excès de I_2 par une solution de thiosulfate de sodium.

2.4.10. Le titrage mis en œuvre est-il direct ou indirect ? Justifier la réponse.

Titrage indirect.

Dans certains cas le dosage direct n'est pas possible : réaction lente, mise en évidence du point d'équivalence difficile...Au moins deux réactions sont alors mises en œuvre. La première réaction est la réaction de dosage à proprement parler, le réactif "titrant" étant additionné en excès. On dose ensuite l'excès de réactif "titrant".

L'eau oxygénée

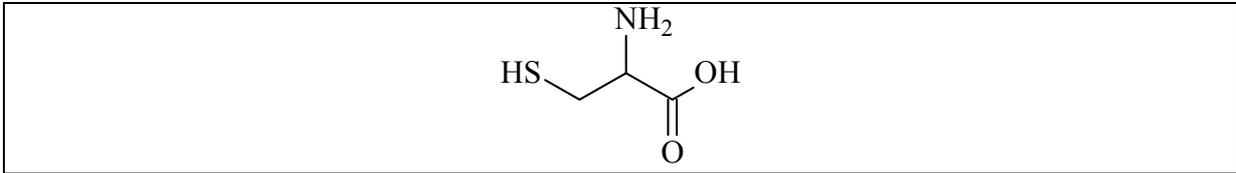
Après avoir effectué la mise en forme des cheveux préalablement traités par l'acide thioglycolique, le coiffeur effectue un deuxième traitement en utilisant une solution d'eau oxygénée.

2.5.1. Quel est le rôle de la solution d'eau oxygénée utilisée par le coiffeur pour terminer la permanente ?

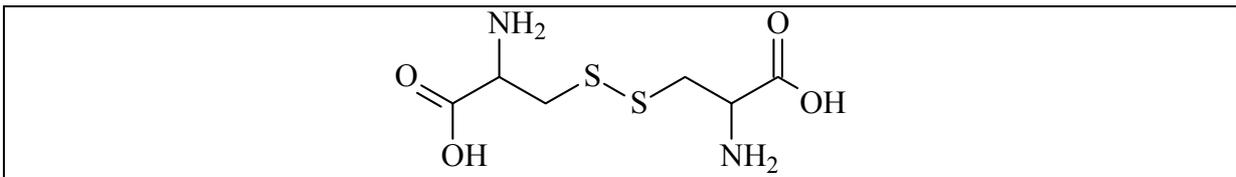
Reformer les ponts disulfure.

Pour illustrer la réaction envisagée à la question précédente on peut réaliser la transformation de la cystéine en cystine par le diiode. La cystéine a pour nom scientifique : acide 2-amino-3-thiolpropanoïque.

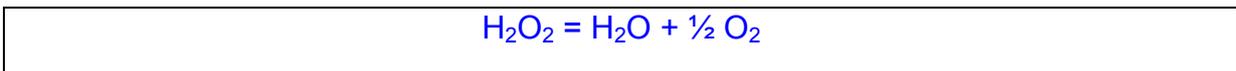
2.5.2. Ecrire la formule développée de la cystéine



2.5.3. Ecrire la formule développée de la cystine.

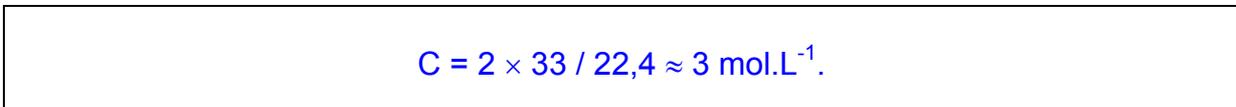


2.5.4. Une solution d'eau oxygénée se dégrade lentement avec le temps.
Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu.



2.5.5. Quelle est la valeur de la concentration molaire d'une solution d'eau oxygénée à 33 volumes ?

$V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0°C et $P = 1,013 \text{ bar}$.



III - Les lèvres



Les oxydes de fer

3.1.1. Quels sont les nombres d'oxydation de l'élément fer dans Fe_3O_4 ?



Dans Fe_2O_3 le fer est au degré d'oxydation III ; dans FeO le fer est au degré d'oxydation II .

3.1.2. Donner les formules chimiques et les noms (nomenclature officielle) de "l'oxyde ferrique" et de "l'oxyde ferreux".

Oxyde de fer(II) : FeO	Oxyde de fer(III) : Fe_2O_3
Oxyde ferreux	Oxyde ferrique

Dosage du fer contenu dans de l'ocre

Les ions Fe^{2+} absorbent peu dans le visible (solutions pratiquement incolores). Par contre la 1,10-phénanthroline (phen) forme avec les ions Fe^{2+} un ion complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ nettement coloré en rouge orangé. La stabilité du complexe est maximale dans une zone de pH comprise entre 4 et 5,5 (tampon acétique).

L'ocre est attaqué en présence d'acide chlorhydrique afin de solubiliser l'élément fer sous forme d'ions Fe^{3+} en solution. La présence d'un réducteur est nécessaire pour réduire quantitativement les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} .

On réalise un dosage par étalonnage. Pour cela :

- On dispose d'une solution étalon E d'ions Fe^{2+} de concentration massique égale à $20,5 \text{ mg.L}^{-1}$
- On prépare une solution S : une masse $m = 124,5 \text{ mg}$ d'ocre est successivement acidifiée puis introduite dans une fiole jaugée de 250 mL que l'on complète avec de l'eau distillée. La solution ainsi obtenue est ensuite diluée 5 fois pour obtenir la solution S.

Le tableau ci-dessous décrit la préparation de la gamme d'étalonnage :

Fiole	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Volume (mL) de solution E de fer à $20,5 \text{ mg/L}$	0	1	2	3	4	5
Acide chlorhydrique au $\frac{1}{2}$ (mL)	2	2	2	2	2	2
Chlorhydrate d'hydroxylamine (mL) à 100 g.L^{-1}	4	4	4	4	4	4
Ethanoate de sodium (mL) à 250 g.L^{-1}	20	20	20	20	20	20
Chlorhydrate d'orthophénanthroline (mL) à 10 g.L^{-1}	4	4	4	4	4	4
Eau déminéralisée	qsp 50 mL					

Une sixième fiole de 50 mL notée F_x de façon est préparée de façon analogue en remplaçant le volume de solution étalon par **4 mL de solution S**.

Certains des volumes à introduire dans la fiole jaugée doivent être introduits avec précision.

3.2.1. Quelle(s) solution(s) doit(doivent) faire l'objet d'un prélèvement très précis ?

Solution de « fer ».

3.2.2. Quel instrument utilise-t-on pour faire ce(s) prélèvement(s) très précis ?

Pipette, burette.

3.2.3. D'autres volumes peuvent être introduits de façon moins précise. Lesquels ?

Acide chlorhydrique, chlorhydrate d'hydroxylamine, éthanoate de sodium et chlorhydrate d'orthophénanthroline.

3.2.4. Quel instrument utilise-t-on pour faire ces prélèvements moins précis ?

Eprouvette

3.2.5. Quels sont les rôles respectifs de l'éthanoate de sodium et du chlorhydrate d'hydroxylamine dans le mélange réactionnel ?

Ethanoate de sodium (en excès) + acide chlorhydrique → tampon acétique

L'hydroxylamine réduit les ions fer(III) en fer(II).

Mesures et exploitation :

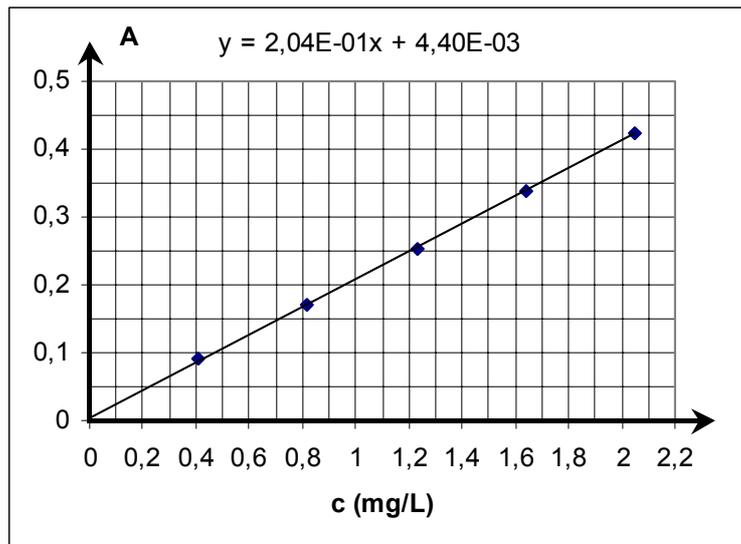
Le tableau ci-dessous récapitule les résultats expérimentaux : absorbances de toutes les solutions F_1 à F_5 ainsi que F_X à **510 nm**, le blanc étant réalisé avec F_0 .

Fiole	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_X
Absorbance	0,090	0,171	0,254	0,339	0,425	0,297

3.2.6. Compléter le tableau suivant :

Fiole	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
Concentration en fer (mg/L)	0,41	0,82	1,23	1,64	2,05
Absorbance	0,090	0,171	0,254	0,339	0,425

3.2.7. Représenter l'absorbance A en fonction de la concentration massique en fer



3.2.8. Déterminer à partir du graphe la concentration massique en fer dans la solution F_x , puis dans la solution S.

$$1,42 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$1,42 \times 50 / 4 = 17,8 \text{ mg.L}^{-1}$$

3.2.9. En déduire la masse de fer puis la masse d'oxyde ferrique Fe_2O_3 dans la masse d'ocre pesée.

$$M(\text{Fe}) \approx 56 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 160 \text{ g.mol}^{-1}$$

On donne les valeurs approchées des rapports suivants : $160/56 \approx 2,9$; $56/160 \approx 0,35$

$$m(\text{Fe}) = 17,8 \times 5 \times 0,25 = 22,3 \text{ mg}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (22,3 / 56) \times \frac{1}{2} \times 160 = 31,8 \text{ mg}$$

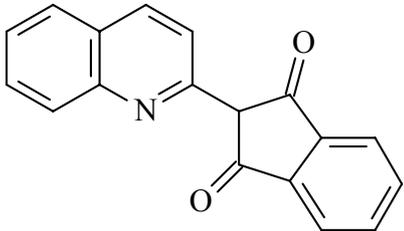
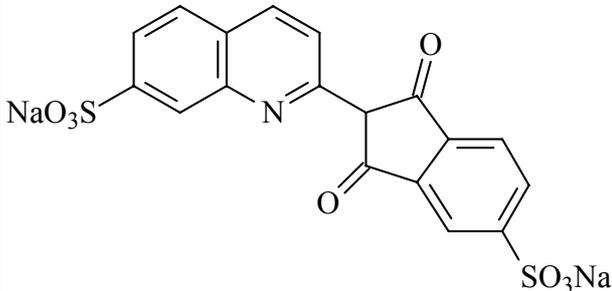
3.2.10. Déterminer une valeur approchée du pourcentage massique d'oxyde ferrique Fe_2O_3 dans l'ocre

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 31,8 / 124,5 \times 100 \approx 25 \%$$

Les colorants quinoléiques

Un des colorants ci-dessous est liposoluble, l'autre hydrosoluble.

3.3. Indiquer sous chaque formule - en précisant le raisonnement utilisé - le caractère liposoluble ou hydrosoluble des deux colorants ci-dessous.

	
Liposoluble	Hydrosoluble $R-SO_3Na \rightarrow R-SO_3^- + Na^+$

Les colorants azoïques

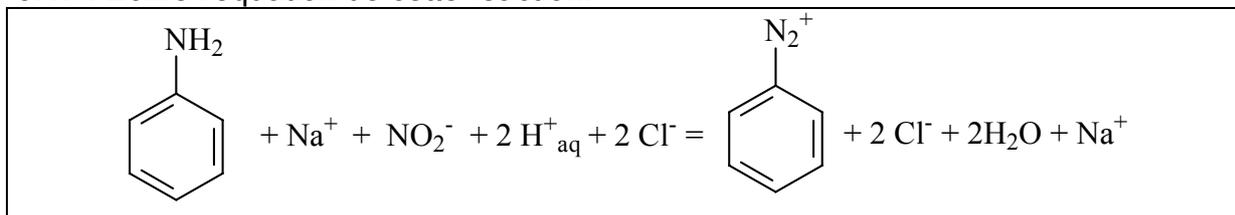
C'est dans cette famille que l'on trouve le plus grand nombre de matières colorantes utilisées dans les produits cosmétiques et dans beaucoup d'autres domaines industriels.

Synthèse d'un colorant usuel le jaune Soudan ou **2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène**

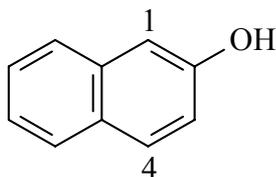
- Préparation du cation benzènediazonium :

On traite l'aniline (aminobenzène) par le nitrite de sodium $NaNO_2$ en milieu acide chlorhydrique à une température inférieure à $10^\circ C$.

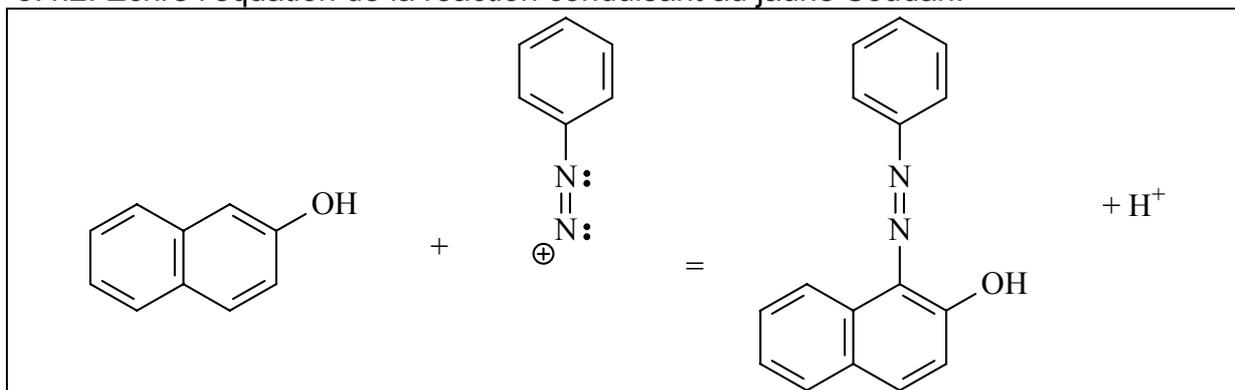
3.4.1. Ecrire l'équation de cette réaction.



- **Obtention du colorant** par réaction entre le cation obtenu ci-dessus et le 2-naphtol (ou β -naphtol).



3.4.2. Ecrire l'équation de la réaction conduisant au jaune Soudan.

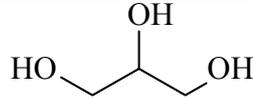


Préparation d'un rouge à lèvres

La préparation d'un rouge à lèvres fait intervenir une "pâte grasse" ou "corps blanc" et des colorants.

Pour préparer la pâte grasse, on peut utiliser de la lanoline et de l'huile de ricin qui contiennent des triglycérides.

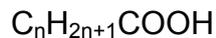
3.5.1. Donner la formule du glycérol



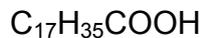
L'acide stéarique est un acide gras saturé de masse molaire égale à 284 g.mol⁻¹.

3.5.2. Donner la formule brute de l'acide stéarique.

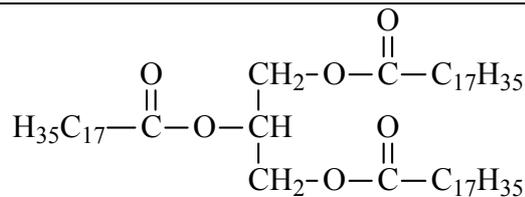
$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$



$$M = 14n + 46 = 284 \Rightarrow n = 17$$



3.5.3. Donner la formule semi-développée de la stéarine, triglycéride de l'acide stéarique.



La reine égyptienne NEFERTITI, épouse du pharaon AKHENATON, maquillait ses yeux avec du « khôl », fard naturel obtenu à partir du sulfure de plomb.

3.6.1. Donner la formule du sulfure de plomb.



3.6.2. Quel nom a-t-on donné à ce sulfure naturel utilisé comme détecteur d'ondes hertziennes au début de la radio ?



3.6.3. Le plomb dissous dans l'eau donne lieu à une intoxication qui peut être grave. Laquelle ?



IV - La peau et le soleil

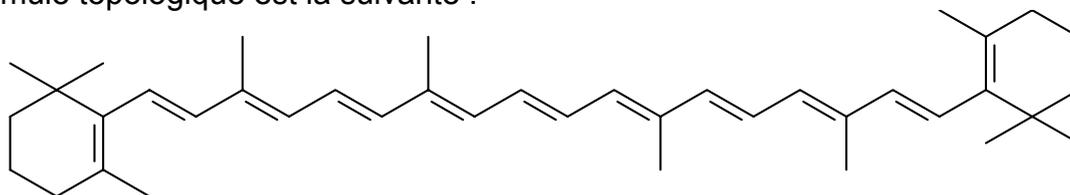


Le β -carotène

Le β -carotène est un produit naturel présent dans les carottes et les feuilles d'automne, il est très utilisé comme colorant alimentaire.

On le retrouve également dans certains autobronzants.

Sa formule topologique est la suivante :

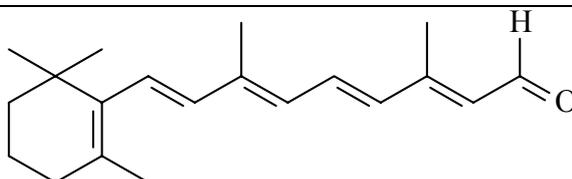


4.1.1. Pourquoi ce composé est-il coloré ?

Présence de nombreuses liaisons conjuguées

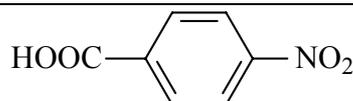
Le β -carotène subit une transformation aboutissant à la vitamine A. La première étape du processus est la coupure de la double liaison centrale de la chaîne principale. Le reste de la molécule n'est pas touché par la réaction, la double liaison coupée est remplacée par une fonction aldéhyde, on obtient deux molécules identiques de rétinol.

4.1.2. Écrire la formule topologique pour le rétinol.

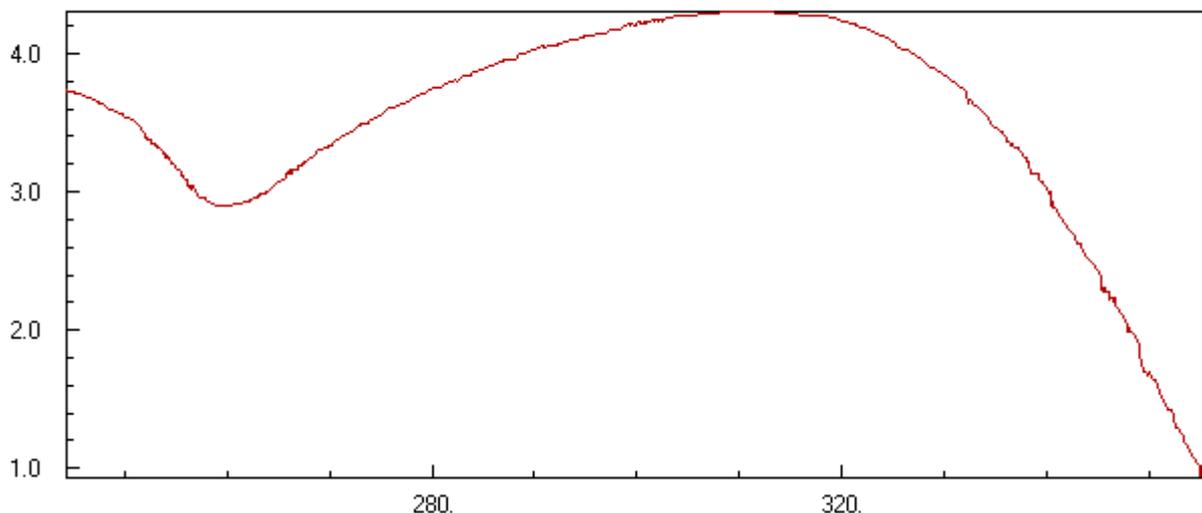


L'acide 4-nitrobenzoïque

4.2.1. Donner la formule de l'acide 4-nitrobenzoïque



La figure ci-dessous représente le spectre d'absorption de l'acide 4-nitrobenzoïque



Absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm.

4.2.2. Quelle est la propriété de l'acide 4-nitrobenzoïque mise en évidence par ce spectre ?

L'acide 4-nitrobenzoïque absorbe dans l'UV

La synthèse de la benzocaïne se fait en trois étapes à partir du 4-nitrotoluène :

- On fait réagir du 4-nitrotoluène avec du dichromate de sodium en milieu acide sulfurique pour donner de l'acide 4-nitrobenzoïque (**réaction 1**)
- On fait réagir de l'acide 4-nitrobenzoïque avec de l'éthanol pour donner du 4-nitrobenzoate d'éthyle (**réaction 2**)
- On fait réagir du 4-nitrobenzoate d'éthyle avec du zinc en milieu alcoolique pour donner du 4-aminobenzoate d'éthyle ou benzocaïne (**réaction 3**)

4.3. A quel type de réaction (condensation, saponification, estérification, oxydation, hydrolyse, réduction, ...) correspond chaque réaction ?

Réaction 1	Oxydation
Réaction 2	Estérification
Réaction 3	Réduction

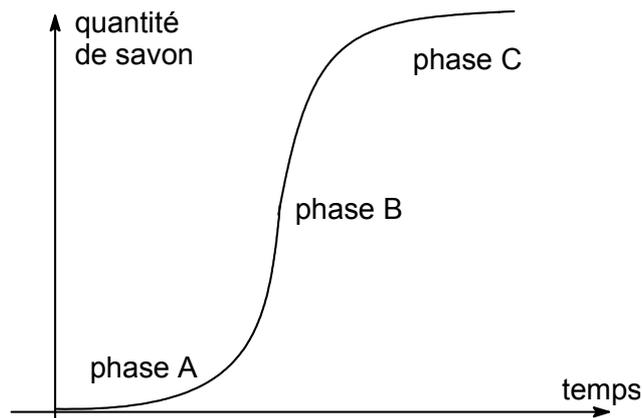
V - Le savon



UN PROCEDE DISCONTINU DE FABRICATION DU SAVON

Depuis très longtemps, la réaction de saponification des triglycérides (triesters du glycérol) par la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) permet la fabrication du savon, les triglycérides utilisés étant des mélanges de graisses et d'huiles. Ce procédé est encore utilisé et 90 000 tonnes de savon sont ainsi fabriqués en France chaque année.

LASCARAY a obtenu l'allure de la courbe donnant la quantité de savon fabriqué en fonction du temps.



On peut distinguer trois phases :

Phase A : démarrage de la saponification

La qualité et la finesse de l'émulsion (mélange forcé de deux liquides non miscibles) produite lors de l'agitation du mélange réactionnel des réactifs influence sur la vitesse de démarrage de la réaction.

Phase B : saponification

Les ions carboxylate formés au cours de la première phase facilitent la dispersion de la graisse dans l'eau grâce à la formation de micelles

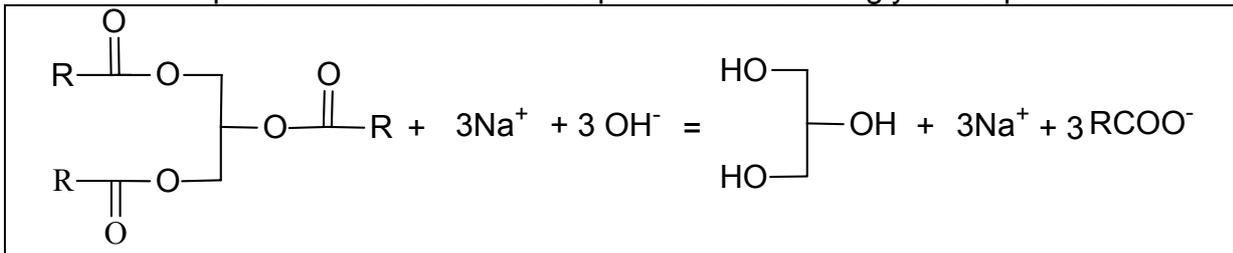
Phase C : fin de la saponification

On rappelle pour la compréhension de ces trois phases :

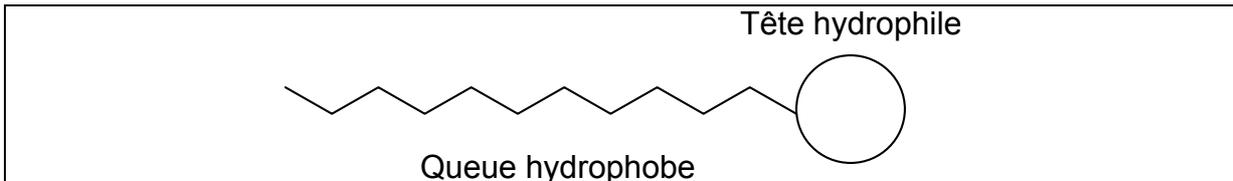
- que les graisses et les huiles sont non miscibles (insolubles) dans l'eau ;
- que dans l'eau, les micelles sont des agglomérats d'ions carboxylate.

Interprétation des propriétés du savon

5.1. Écrire l'équation de la réaction de saponification d'un triglycéride par la soude.



5.2. Indiquer quelles sont les parties hydrophile et hydrophobe de l'ion carboxylate.



Interprétation de la courbe

5.3. Décrire l'évolution de la vitesse de saponification au cours de chacune des trois phases.

- phase A : la vitesse de la saponification est faible
- phase B : la vitesse de la saponification est élevée
- phase C : la vitesse de la saponification est faible

Phase A

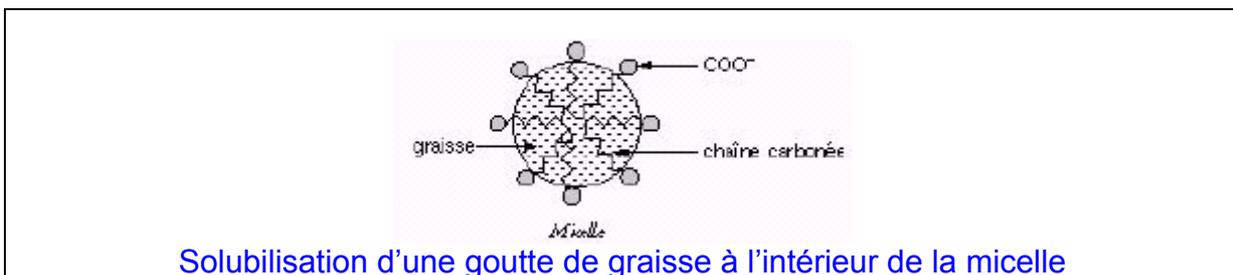
5.4. Expliquer pourquoi lors de la phase A, il est nécessaire d'agiter.

Les graisses et huiles sont insolubles dans l'eau. On agite pour maintenir l'émulsion.

Phase B

5.5. Expliquer l'expression du texte : « *Les ions carboxylate formés au cours de la première phase facilitent la dispersion de la graisse dans l'eau grâce à la formation de micelles* ».

Faire un schéma.



5.6. Quel intérêt y a-t-il à disperser la graisse dans l'eau ?

Pour faciliter la rencontre entre les molécules de triglycérides et les ions hydroxyde.

5.7. Citer le facteur cinétique qui explique que, lors de la phase C de fin de saponification, la vitesse de la réaction diminue. Justifier la réponse.

Les concentrations des réactifs (triglycérides et ions hydroxyde) ont fortement diminué.

Un procédé discontinu de fabrication du savon : le procédé marseillais

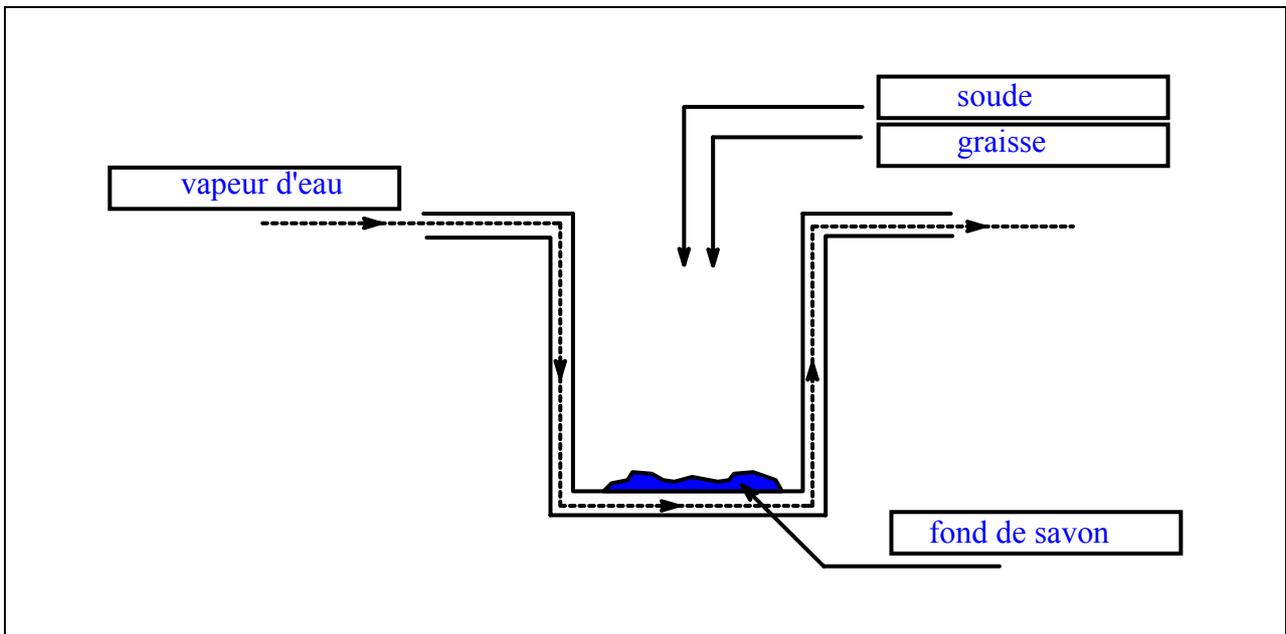
Ce procédé très ancien a été amélioré au cours du temps, particulièrement à Marseille d'où le nom de procédé marseillais qui lui est souvent donné.

5.8. En s'appuyant sur le texte suivant, compléter la légende du schéma de principe du procédé en associant à chaque rectangle une substance.

« Sur un fond de savon provenant d'une cuve précédente et à ébullition, on envoie en même temps et à débit mesuré la graisse et la soude de telle façon que la réaction de saponification se fasse au fur et à mesure.

On fait bouillir le mélange grâce à la vapeur d'eau qui circule au fond de la cuve dans un serpentín.

Ce procédé est qualifié de discontinu car on vide la cuve périodiquement pour récupérer le savon ».



5.9. Etant donné ce qui a été vu en première partie, pourquoi introduit-on « un fond de savon » dans la cuve ?

On ajoute dès le début des ions RCOO^- qui contribuent à disperser la graisse dans la phase aqueuse.

5.10 Quel est l'intérêt de faire bouillir le mélange ?

On augmente la vitesse de la réaction.

VI - L'industrie chimique en Lorraine



La fabrication du carbonate de sodium est une industrie de gros tonnage et la totalité de la production française provient de deux groupes situés en Lorraine .

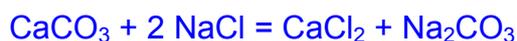
6.1. Citer le nom des deux groupes producteurs.

SOLVAY

NOVACARB

Les réactifs utilisés sont le carbonate de calcium et le chlorure de sodium.

6.2. Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation de ces réactifs.



6.3. Citer deux utilisations du carbonate de sodium.

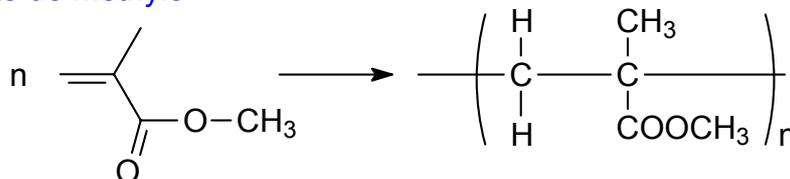
Fabrication du verre

Détergent

La polymérisation du méthacrylate de méthyle donne un polymère noté PMMA.

6.4. Donner la signification de l'abréviation PMMA

Polyméthacrylate de méthyle



6.5. Quel est le nom commercial du PMMA ?

ALTUGLAS (France) et PLEXIGLAS (Etats-Unis)

Ce produit est fabriqué en LORRAINE.

6.6. Donner le nom de la commune où est implanté le site de production.

CARLING (57)