

NOTE :/.....

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

EPREUVES REGIONALES 2004

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.

Masses molaires atomiques :

Elément	H	C	O	Na
M en g.mol ⁻¹	1,0	12,0	16,0	23,0

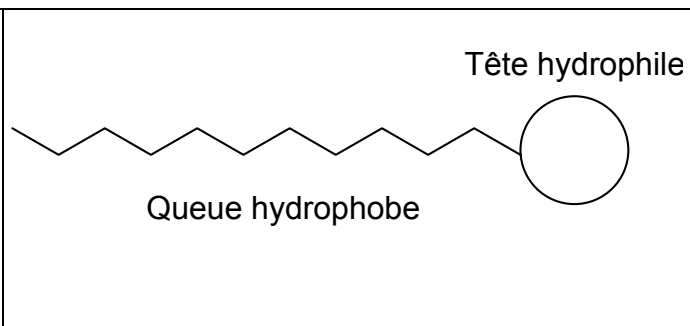
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



I-LES TENSIOACTIFS

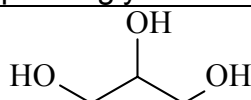
1.1. Donner et commenter la structure générale d'une molécule de tensio-actif ionique.

Un tensioactif comporte une tête polaire **hydrophile**, qui s'entoure de molécules d'eau, et une chaîne carbonée ou queue **lipophile**, qui présente une grande affinité pour d'autres chaînes carbonées. Le tensioactif est donc une espèce **amphiphile** (possédant une double affinité pour l'eau et les graisses).

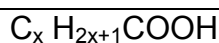


1.2. Les savons

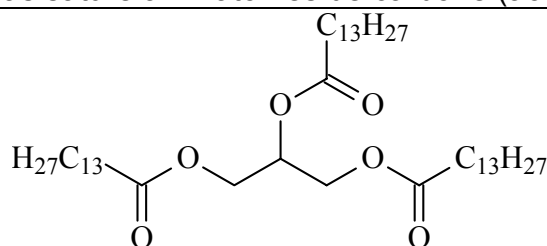
1.2.1. Donner la formule topologique du glycérol



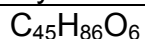
1.2.2. Donner la formule générale d'un acide carboxylique saturé $C_xH_y\text{-COOH}$ en exprimant y en fonction de x.



1.2.3. Donner la formule topologique de la trimyristine, triglycérider obtenu à partir du glycérol et de l'acide gras saturé à 14 atomes de carbone (acide tétradécanoïque).

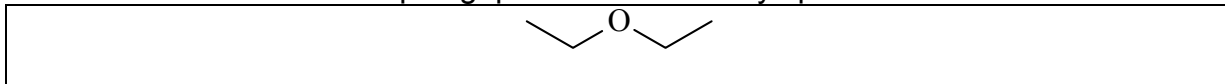


1.2.4. Donner la formule brute de la trimyristine

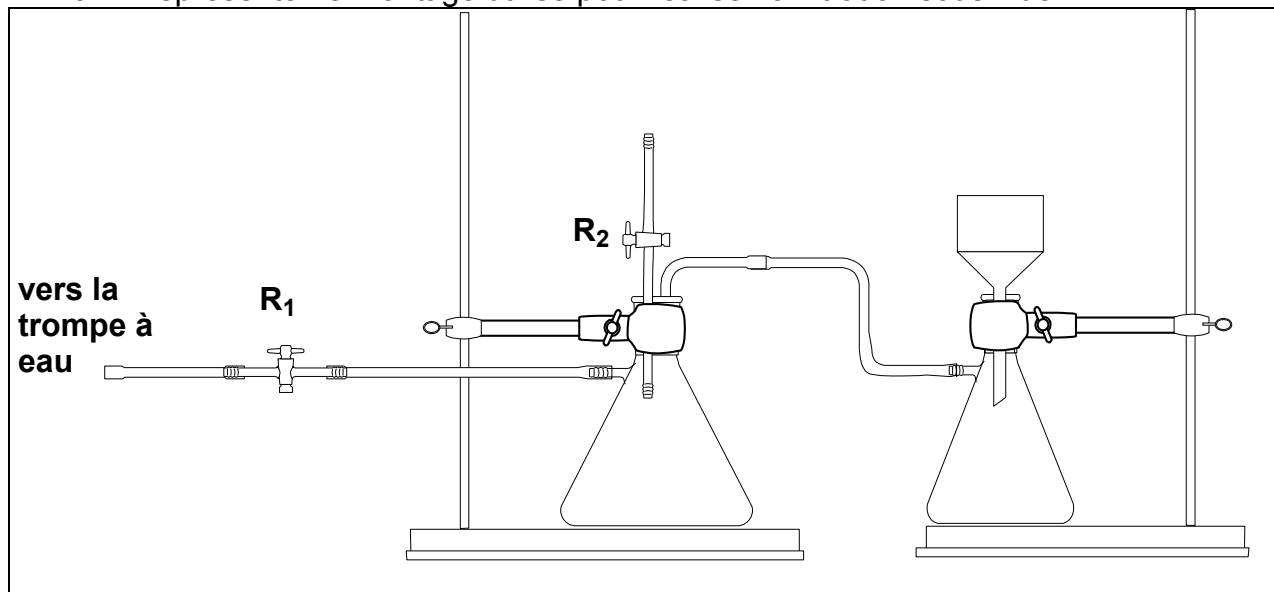


1.2.5. La trimyristine peut être extraite de la poudre de noix de muscade. On extrait la trimyristine par l'éther diéthylique (éthoxyéthane) de formule brute $C_4H_{10}O$. Pour réaliser cette extraction, on place 20,0 g de poudre de noix de muscade et 30 mL d'éther diéthylique dans un ballon de 100 mL. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. On laisse refroidir puis on filtre sous vide le solide résiduel que l'on lave 2 fois avec 20 mL d'éther diéthylique.

1.2.5.1. Ecrire la formule topologique de l'éther diéthylique.



1.2.5.2. Représenter le montage utilisé pour réaliser la filtration sous vide.



1.2.6. Le résidu solide récupéré après l'opération de filtration est recristallisé dans l'éthanol à 95%.

1.2.6.1. Rappeler le but et le principe de la recristallisation.

But : purifier un solide.

On utilise l'augmentation de la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant avec la température.

A chaud le produit et les impuretés seront solubles.

A froid les impuretés (présentes en petite quantité) ne cristalliseront pas.

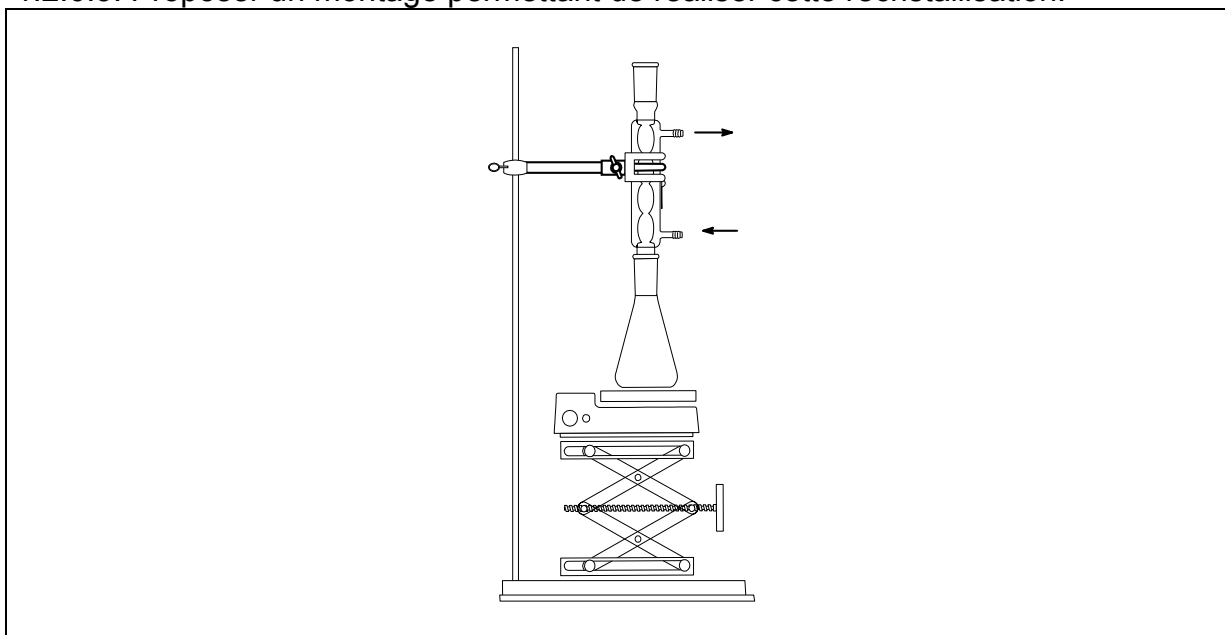
1.2.6.2. Proposer une technique opératoire pour cette recristallisation :

On dissout le composé à purifier dans un minimum de solvant à reflux. Pour cela on porte à reflux un mélange hétérogène de produit solide dans un solvant approprié.

On rajoute à chaud du solvant jusqu'à ce que le dernier morceau solide soit dissous par la dernière goutte de solvant nécessaire.

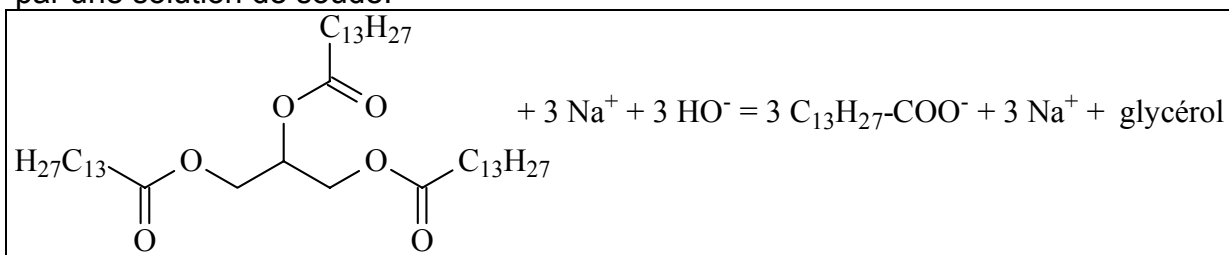
On refroidit lentement la solution : des cristaux se forment. On les récupère par essorage.

1.2.6.3. Proposer un montage permettant de réaliser cette recristallisation.



1.2.7. La trimyristine obtenue est utilisée pour préparer un savon.

1.2.7.1. Ecrire l'équation associée à la réaction de saponification de la trimyristine par une solution de soude.



1.2.7.2. Quelle masse de soude solide faut-il utiliser pour saponifier $m = 10 \text{ g}$ de trimyristine sachant que $M(\text{trimyristine}) = 722 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$?

$$m' = \frac{10}{722} \times 3 \times 40 = \frac{1200}{722} \approx \frac{10 \times 120}{6 \times 120} = 1,67 \text{g}$$

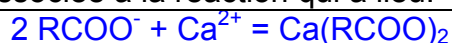
1.2.7.3. Comment obtenir l'acide myristique à partir du savon obtenu ?



1.2.7.4. Qu'observe-t-on lors de l'utilisation d'un savon en présence d'une eau dure ?

Formation d'un composé peu soluble

1.2.7.5. Ecrire l'équation associée à la réaction qui a lieu.



1.3. Autres tensioactifs utilisés dans les produits cosmétiques

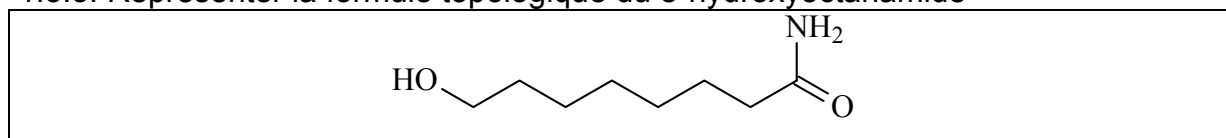
1.3.1. Citer les quatre classes d'agents tensioactifs :

Cationiques	Non ioniques	Anioniques	Amphotères (bétaïnes)
-------------	--------------	------------	--------------------------

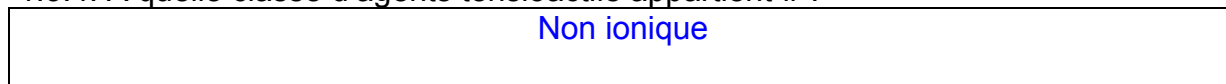
1.3.2. Attribuer à chacun des tensioactifs ci-dessous la classe à laquelle il appartient :

$R-SO_3^-, Na^+$	Anionique
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_3, Cl^- \\ \\ CH_3 \end{array} $	Cationique
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-(CH_2)_n-COO^- \\ \\ CH_3 \end{array} $	Amphotères
$R-(OCH_2-CH_2)_nOH$	Non ionique

1.3.3. Représenter la formule topologique du 8-hydroxyoctanamide

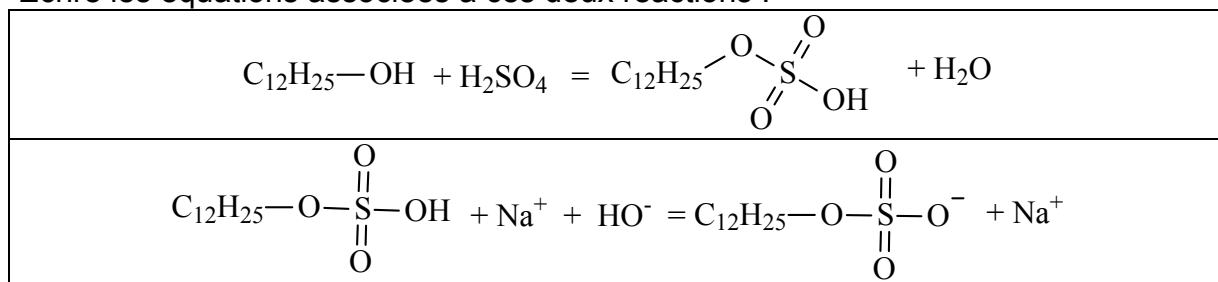


1.3.4. A quelle classe d'agents tensioactifs appartient-il ?



1.3.5. Le laurylsulfate de sodium est un tensioactif très utilisé dans de nombreux produits commerciaux. Il est obtenu par traitement successif du dodécan-1-ol par l'acide sulfurique puis la soude.

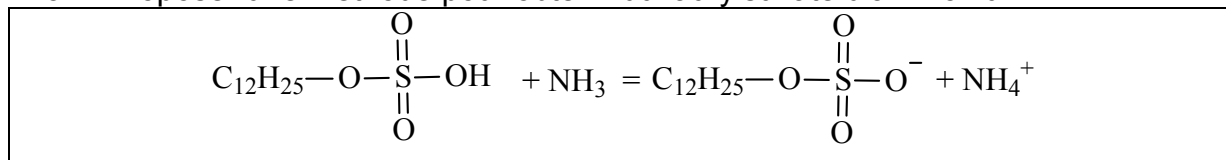
Ecrire les équations associées à ces deux réactions :



1.3.6. A quelle classe d'agents tensioactifs appartient-il ?



1.3.7. Proposer une méthode pour obtenir du laurylsulfate d'ammonium.



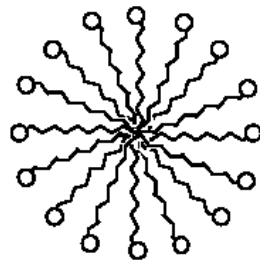
1.3.8. Qu'appelle-t-on concentration micellaire critique d'un tensioactif ? On pourra raisonner sur le laurylsulfate de sodium.

La formation des micelles n'est possible que si la concentration en tensioactif est suffisamment élevée. La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration limite au delà de laquelle les micelles existent. Lorsque la concentration en tensioactif est inférieure à la CMC, les ions ROSO_3^- et les ions sodium sont libres en solution.

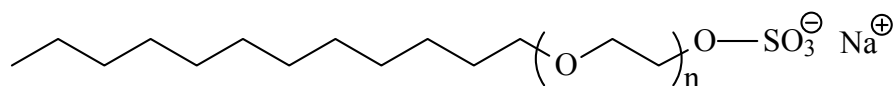
1.3.9. Proposer une méthode permettant de déterminer la valeur de la concentration molaire critique de ce tensioactif.

On prépare une solution aqueuse concentrée de tensioactif de concentration n/V_0 supérieure à la CMC. On y ajoute progressivement de l'eau tout en suivant l'évolution de la conductivité de la solution obtenue. Soit V le volume d'eau ajouté. Lorsque la valeur du quotient $n/(V_0+V)$ devient inférieure à la concentration micellaire critique, on observe un changement de pente de la courbe représentative de σ en fonction de V .

1.3.10. Représenter la structure d'une micelle.



1.3.11. Dans un bain moussant, on rajoute des lauryléthersulfates de sodium (représentés ci-dessous) afin de diminuer l'action irritante pour la peau du laurylsulfate de sodium :



Quel est l'intérêt de l'introduction des n fonctions éther du point de vue hydrophile et lipophile ?

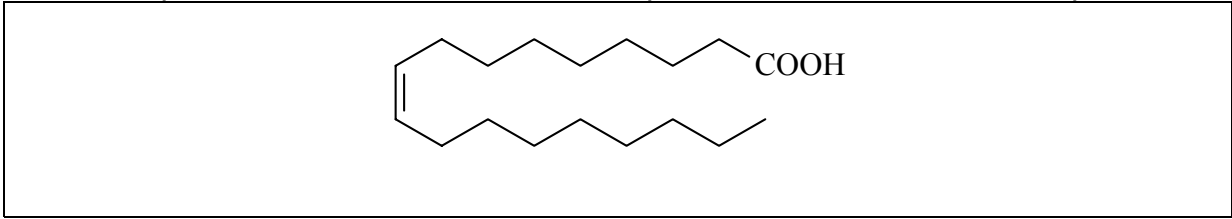
On augmente le caractère hydrophile .

1.3.12. W.C. Griffin a défini en 1954 une échelle de valeurs permettant de classer les molécules tensioactives. Cette échelle est appelée H.L.B. Il donna la valeur 1 à l'acide oléique (acide gras) et la valeur 20 à l'oléate de potassium en solution dans l'eau. Cette échelle permet au formateur de choisir les composés tensioactifs en fonction du but recherché.

Donner la signification des lettres H, L et B en notation anglo-saxonne :

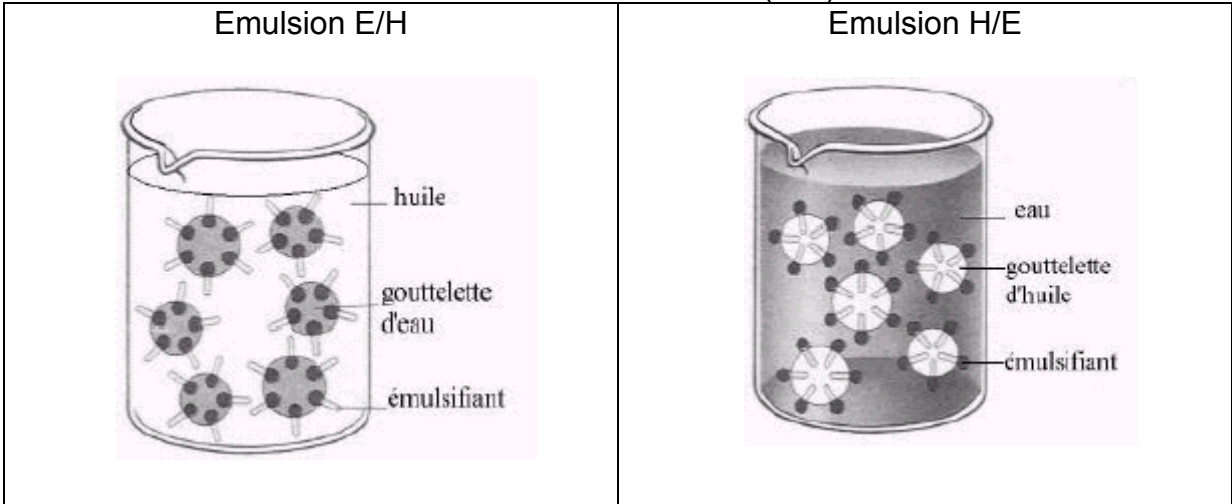
Hydrophilic Lipophilic Balance

1.3.13. Représenter la molécule d'acide oléique ou acide Z-9-octadécénoïque.



1.3.14. A l'aide de schémas, mettre en évidence le rôle d'un tensioactif dans

- La stabilisation d'une émulsion d'eau dans l'huile (E/H)
- La stabilisation d'une émulsion d'huile dans l'eau (H/E)



1.3.15. La conférencière de la société HOME INSTITUT vous a présenté la préparation d'un gel coiffant et d'une crème dépilatoire. Préciser pour chacun de ces produits s'il s'agit d'une émulsion d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau.

E/H	H/E
gel coiffant	crème dépilatoire

1.3.16. Comment appelle-t-on le phénomène de destruction (ou rupture) d'une émulsion ?

Coalescence

1.3.17. Un tensioactif a une valeur de HLB égale à 13. Sera-t-il utilisable comme émulsifiant de l'huile dans l'eau ou de l'eau dans l'huile ? Justifier.

Un tel tensioactif qui possède une partie hydrophile « importante » sera utilisable comme émulsifiant de l'huile dans l'eau.

1.3.18. Un tensioactif a une valeur de HLB égale à 4. Sera-t-il utilisable comme émulsifiant de l'huile dans l'eau ou de l'eau dans l'huile ? Justifier.

Un tel tensioactif qui possède une partie hydrophobe « importante » sera utilisable comme émulsifiant de l'eau dans l'huile.

2 - METHODES D'ANALYSE



2.1. Les UVA favorisent la formation de peroxydes et radicaux libres qui accélèrent le vieillissement de la peau.

2.1.1. Quel peroxyde simple connaissez-vous ?

H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène

2.1.2. Quel radical libre peut-il alors se former ?

$H-O\bullet$

2.2. Dosage pH-métrique d'un composé utilisé dans les crèmes solaires.

2.2.1. Quelle est la nature des électrodes utilisées pour la mesure du pH ?

- électrode indicatrice : électrode de verre
- électrode de référence : électrode au calomel saturée

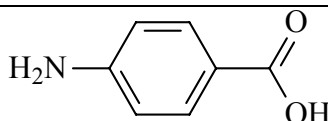
2.2.2. Quelles sont les opérations préliminaires à effectuer avant d'utiliser le pH-mètre ?

Etalonnage du pH mètre avec 1 (ou 2) solution(s) tampon.

2.2.3. L'acide 4-aminobenzoïque (para-aminobenzoïque) joue le rôle de filtre à spectre UVB étroit. Cet acide est nommé PABA par la nomenclature internationale des constituants cosmétiques.

Environ 2% des personnes sont allergiques à ce composé et à ses dérivés.

Donner la formule développée de l'acide 4-aminobenzoïque



Données :

Constantes d'acidité de l'acide 4-aminobenzoïque :

$pK_{a1} = 2,5$: couple mettant en jeu la fonction acide carboxylique

$pK_{a2} = 4,9$: couple mettant en jeu la fonction amine

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$

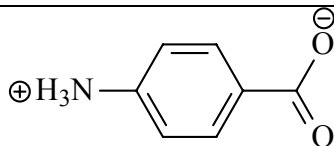
$M(\text{PABA}) = 137,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solubilité de PABA dans l'eau : $s = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C soit $5,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2.4. Etude théorique du dosage d'une solution d'acide 4-aminobenzoïque

L'acide 4-aminobenzoïque est un acide aminé. Il contient un groupe aux propriétés acides et un groupe aux propriétés basiques.

2.2.4.1. Quelle est l'entité obtenue par la réaction acido-basique intramoléculaire entre ces deux groupes ?

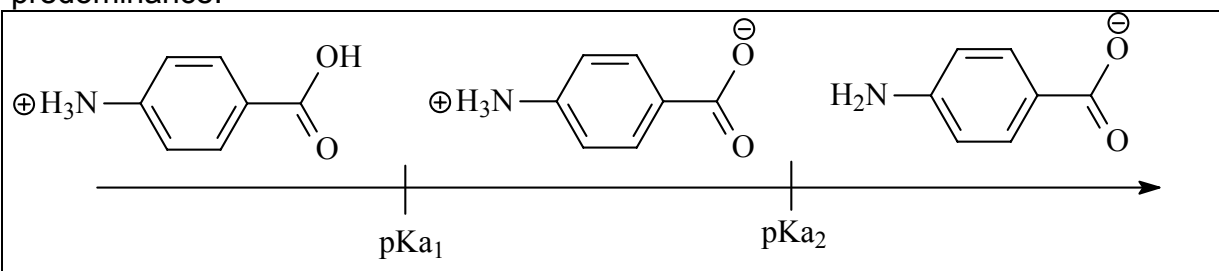


2.2.4.2. Indiquer la particularité de l'entité obtenue appelée ion hybride.

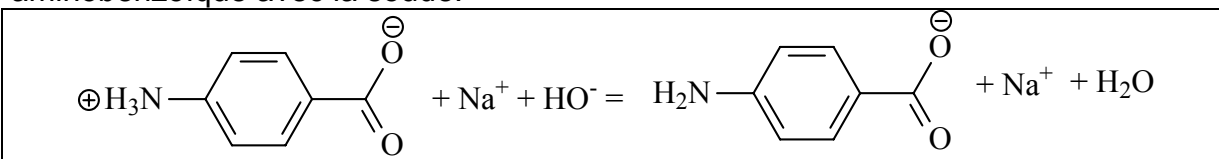
Entité électriquement neutre possédant deux charges formelles de signes opposés sur des atomes non adjacents (HA^\pm)

Dans la suite on considérera que l'acide 4-aminobenzoïque est présente en solution sous forme de cet ion hybride.

2.2.4.3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH ; on écrira les formules semi-développées de chaque espèce dans son domaine de prédominance.



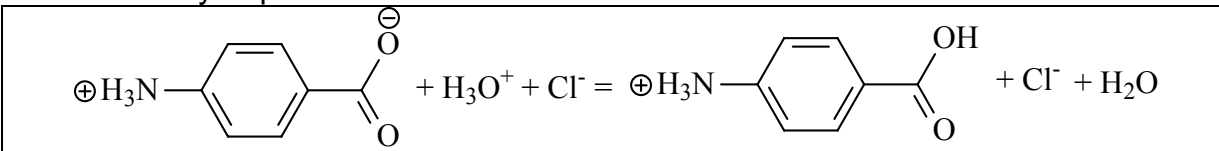
2.2.4.4. Ecrire l'équation de la réaction associée à la réaction de l'acide 4-aminobenzoïque avec la soude.



2.2.4.5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre correspondante.

$$K_1 = K_a2/K_e = 10^{-4,9}/10^{-14} = 10^{9,1}$$

2.2.4.6. Ecrire l'équation associée à la réaction de l'acide 4-aminobenzoïque avec l'acide chlorhydrique.



2.2.4.7. Calculer la valeur de la constante d'équilibre correspondante.

$$K_2 = 1/K_a1 = 1/10^{-2,5} = 10^{2,5}$$

2.2.4.8. En déduire le réactif le plus approprié pour effectuer le dosage. Justifier.

$K_1 \gg K_2$. Le dosage de PABA par la soude donnera lieu à un saut de pH beaucoup plus important.

2.2.4.9. On étudie le dosage de 100 mL d'une solution d'acide 4-aminobenzoïque de concentration molaire $C_{PABA} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par

- une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution de chlorure d'hydrogène concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Le pH de la solution de PABA sera pris égal à 3,8.

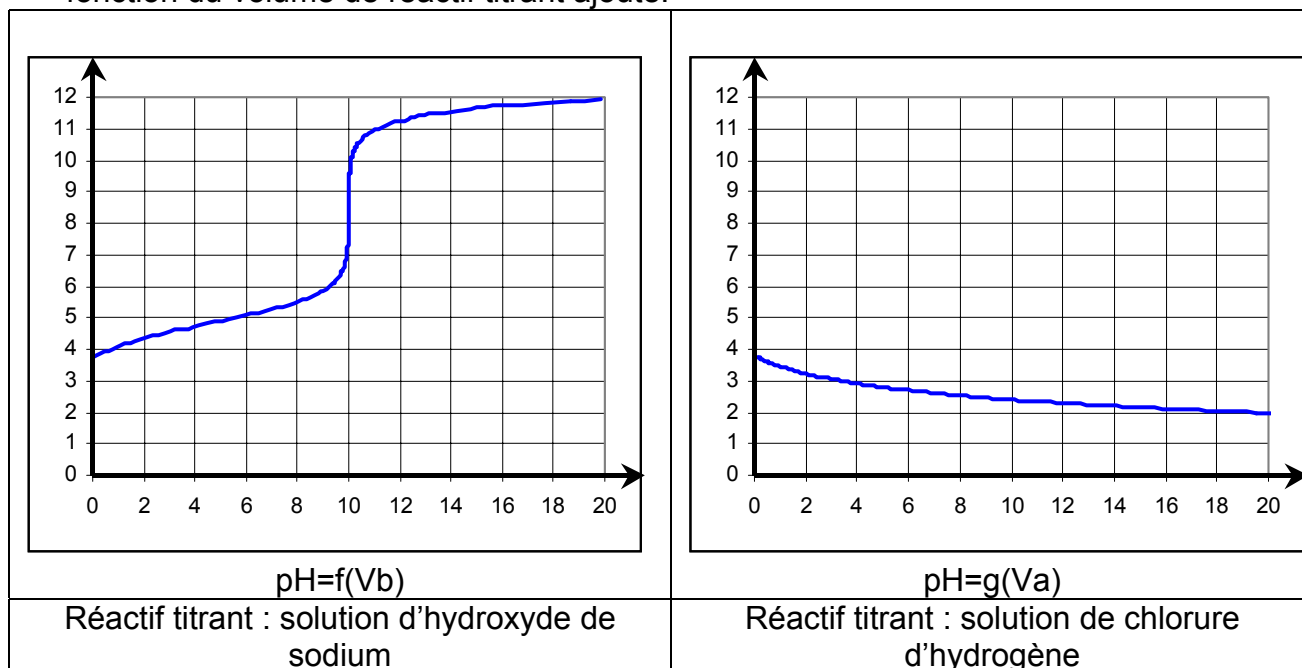
Donner pour chaque dosage une valeur approchée du pH à la demi-équivalence

$pK_{a2} = 4,9$	$pK_{a1} \approx 2,5$
Réactif titrant : solution d'hydroxyde de sodium	Réactif titrant : solution de chlorure d'hydrogène

2.2.4.10. Donner pour chaque dosage une valeur approchée du pH pour un volume du réactif titrant double du volume versé pour atteindre l'équivalence

$[HO^-] = (20-10) \times 0,1/120 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ $pH \approx 12$	$[H_3O^+] = (20-10) \times 0,1/120 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ $pH \approx 2$
Réactif titrant : solution d'hydroxyde de sodium	Réactif titrant : solution de chlorure d'hydrogène

2.2.4.11. Donner pour chaque dosage l'allure de la courbe représentative du pH en fonction du volume de réactif titrant ajouté.



2.2.5. Etude expérimentale :

Pour déterminer le degré de pureté d'un échantillon d'acide 4-aminobenzoïque, on procède à un dosage par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On effectue un prélèvement de $m = 144 \text{ mg}$ de ce produit que l'on dissout dans 70 mL d'eau distillée.

Le dosage est suivi par pH-métrie.

Expérimentalement on a observé le saut de pH pour $V = 10,3 \text{ mL}$

2.2.5.1. Calculer la quantité (exprimée en mol) d'acide 4-aminobenzoïque dans les 144 mg de l'échantillon étudié.

$$V_{eq} = 10,3 \text{ mL}$$

$$n_{PABA} = c_b \times V_{eq} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2.2.5.2. Donner l'expression littérale permettant de calculer le pourcentage massique de l'acide 4-aminobenzoïque dans l'échantillon étudié

$$\%PABA = 100(n_{PABA} \times M_{PABA} / m)$$

$$\%(PABA) = 100(1,03 \times 10^{-3} \times 137,14 / 144 \times 10^{-3}) = 98\%$$

2.2.5.3. Parmi les trois valeurs suivantes, choisir la valeur du degré de pureté ainsi déterminée.

85 %	93%	98%

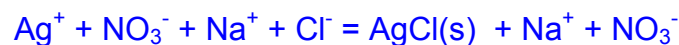
2.3. Dosage conductimétrique des ions chlorure dans le « PETROLE HAHN »



La phase aqueuse du Pétrole Hahn contient du chlorure de sodium.

Pour connaître la concentration du chlorure de sodium dans la phase aqueuse du Pétrole Hahn, on dose les ions chlorure par les ions argent(I). Il y a formation de chlorure d'argent très peu soluble. La réaction peut être considérée comme quasi totale.

2.3.1. Ecrire l'équation de la réaction associée à ce dosage.



On suit le dosage par conductimétrie.

2.3.2. L'eau pure conduit-elle le courant électrique ?

Très faiblement : les ions oxonium et hydroxyde sont présents à la concentration molaire $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.3.3. Quelle est la relation entre la conductance G et la résistance R d'une solution ?

$$G = 1/R$$

2.3.4. Quelle est l'unité de conductance ?

Le siemens

2.3.5. La conductance G est reliée à la conductivité, notée σ , de la solution par la constante de cellule k : $\sigma = k \cdot G$

Quelle est l'unité de conductivité ?

$$S.m^{-1}$$

2.3.6. De quels paramètres dépend k ?

k dépend de la géométrie de la cellule ($k = l/S$)

2.3.7. Calculer la valeur de la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire C égale à 0,100 mol.L⁻¹ après avoir donné l'expression littérale correspondante.

Données : Conductivités molaires ioniques en S.m².mol⁻¹

Cation M _i ⁺	λ(M _i ⁺)	Anion X _i ⁻	λ(X _i ⁻)
H ₃ O ⁺	34,98×10 ⁻³	HO ⁻	19,92×10 ⁻³
Na ⁺	5,01×10 ⁻³	Cl ⁻	7,63×10 ⁻³
Ag ⁺	6,20×10 ⁻³	NO ₃ ⁻	7,14×10 ⁻³

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i = \lambda(\text{Na}^+) \times C + \lambda(\text{Cl}^-) \times C$$

$$\sigma = 10^3 \times 0,1 \times (5,01 \times 10^{-3} + 7,63 \times 10^{-3}) = 1,26 \text{ S.m}^{-1}$$

2.3.8. Définir l'équivalence d'un dosage

Changement de réactif limitant.

Proportions stoechiométriques pour le réactif titrant et l'espèce à doser.

2.3.9. Faire un bilan des espèces présentes avant l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes.

$$\sigma = 10^3 \times [\lambda(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Na}^+) \times [\text{Na}^+] + \lambda(\text{NO}_3^-) \times [\text{NO}_3^-]]$$

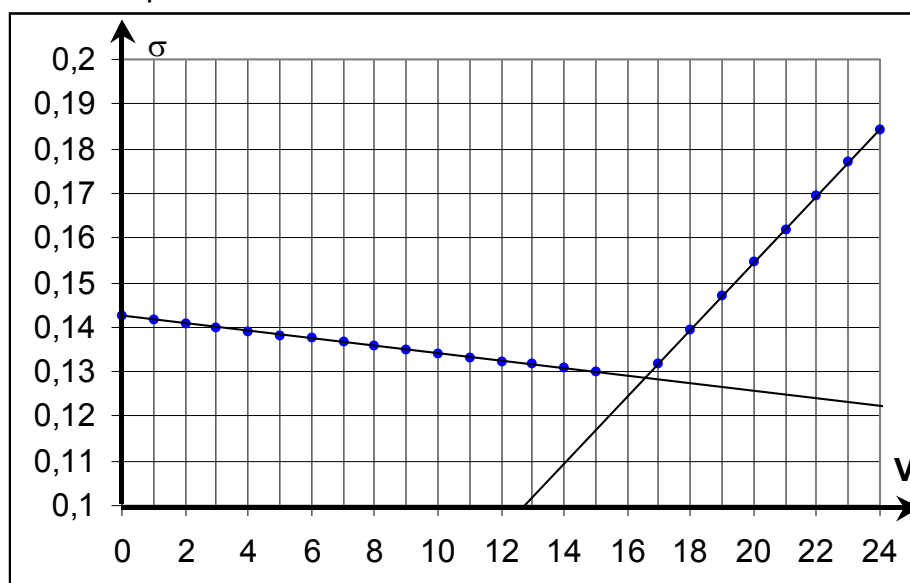
les concentrations état exprimées en mol.L⁻¹ et les conductivités molaires en S.m².mol⁻¹

2.3.10. Faire un bilan des espèces présentes après l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes.

$$\sigma = 10^3 \times [\lambda(\text{Ag}^+) \times [\text{Ag}^+] + \lambda(\text{Na}^+) \times [\text{Na}^+] + \lambda(\text{NO}_3^-) \times [\text{NO}_3^-]]$$

les concentrations état exprimées en mol.L⁻¹ et les conductivités molaires en S.m².mol⁻¹

2.3.11. Résultats expérimentaux



Suivi conductimétrique du dosage de 10,0 mL de phase aqueuse de pétrole Hahn+200 mL d'eau par une solution de nitrate d'argent de concentration molaire 1,00×10⁻² mol.L⁻¹.

2.3.11.1. Donner une explication à la rupture de pente à l'équivalence.

- Avant l'équivalence tout se passe comme si on remplaçait les ions chlorure par les ions nitrate : σ diminue lentement car $\lambda(\text{NO}_3^-) < \lambda(\text{Cl}^-)$.
- Après l'équivalence, la solution s'enrichit en ions nitrate et en ions argent(I) : σ augmente rapidement.

2.3.11.2. Pourquoi a-t-on ajouté 200 mL d'eau dans la solution à doser ?

Pour ne pas avoir à tenir compte de la dilution.

2.3.11.3. Exploiter les résultats du dosage pour déterminer la valeur de la concentration molaire des ions chlorure dans la phase aqueuse du pétrole Hahn

$$10,0 \times C = 16,5 \times 1,00 \times 10^{-2}$$
$$C = 1,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3 - COLORANTS ET PIGMENTS



3.1. Les pigments

3.1.1. Donner le nom et la couleur du pigment de formule $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ synthétisé lors des séances de préparation aux olympiades.

Auréoline

Jaune

L'équation

$\text{Co}^{2+}_{\text{aq}} + 7\text{NO}_2^-_{\text{aq}} + 3\text{K}^+_{\text{aq}} + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_{\text{s}} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$
peut être considérée comme la somme de 4 équations relatives respectivement à une réaction d'oxydo-réduction, une réaction acido-basique, une réaction de complexation et une réaction de précipitation.

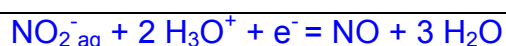
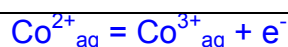
3.1.2. Identifier l'élément qui a été oxydé :

Le cobalt a été oxydé.

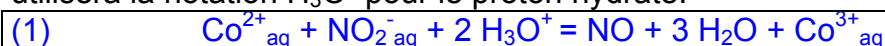
3.1.3. Identifier l'élément qui a été réduit :

L'azote a été réduit.

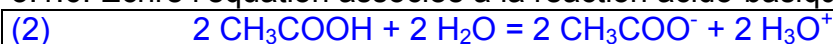
3.1.4. Ecrire les demi-équations redox correspondantes (on utilisera la notation H_3O^+ pour le proton hydraté).



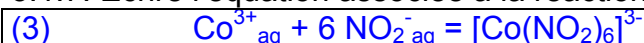
3.1.5. Ecrire l'équation associée à la réaction d'oxydoréduction correspondante. On utilisera la notation H_3O^+ pour le proton hydraté.



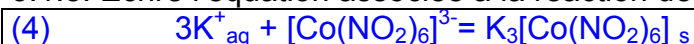
3.1.6. Ecrire l'équation associée à la réaction acido-basique :



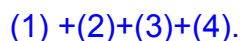
3.1.7. Ecrire l'équation associée à la réaction de complexation :



3.1.8. Ecrire l'équation associée à la réaction de précipitation :



3.1.9. Retrouver l'équation globale en combinant les 4 équations précédentes.



3.1.10. Pour vérifier la pureté du solide obtenu, on mesure son point de fusion. Comment se situera ce point de fusion par rapport au point de fusion théorique si le solide obtenu n'est pas totalement pur ?

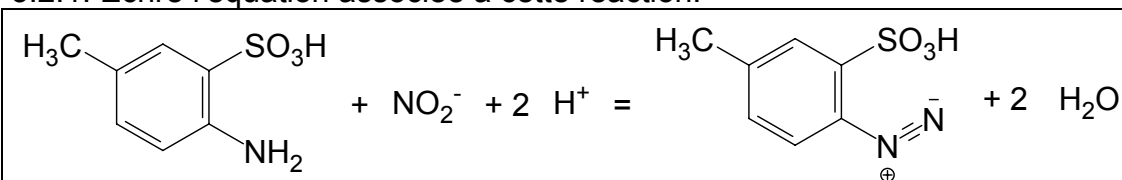
Le solide impur a une température de fusion différente de la température de fusion théorique (le souvent inférieure en chimie organique).

3.2. Synthèse d'un colorant azoïque :

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. La préparation d'un colorant azoïque comporte deux étapes :

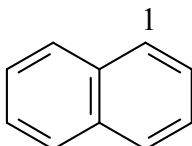
- On fait réagir le nitrite de sodium NaNO_2 en milieu acide chlorhydrique concentré sur la fonction amine de l'acide 2-amino-5-méthylbenzènesulfonique.

3.2.1. Ecrire l'équation associée à cette réaction.

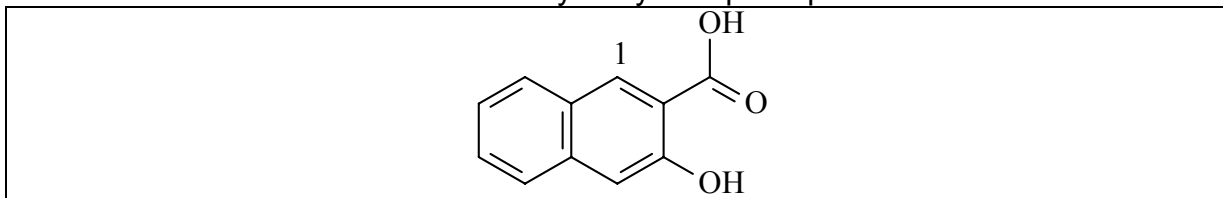


- On fait ensuite réagir l'ion diazonium formé sur l'acide 3-hydroxy-2-naphtoïque : c'est la **réaction de couplage diazoïque**.

On rappelle la formule du naphthalène :

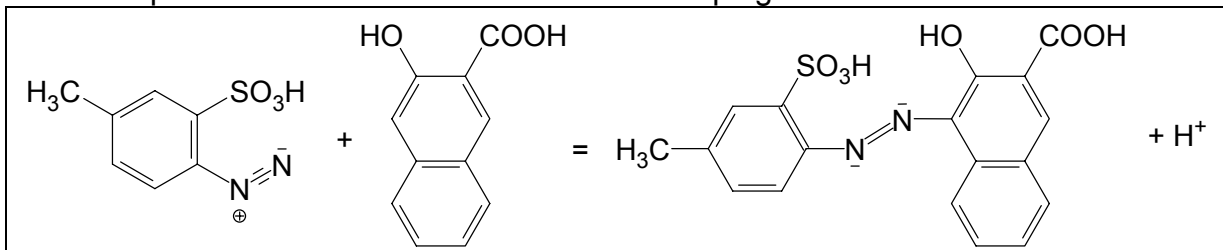


3.2.2. Donner la formule de l'acide 3-hydroxy-2-naphtoïque.



3.2.3. C'est l'atome de carbone 4 de l'acide 3-hydroxy-2-naphtoïque qui réagit avec l'ion diazonium.

Ecrire l'équation associée à cette réaction de couplage.



3.2.4. On veut diazoter $5,0 \times 10^{-2}$ mol d'acide 2-amino-5-méthylbenzènesulfonique. Calculer la masse de nitrite de sodium nécessaire et le volume d'acide chlorhydrique concentré nécessaire pour la diazotation.

Données :

Acide 3-hydroxy-2-naphtoïque	M = 188,2 g.mol ⁻¹
Acide 2-amino-5-méthylbenzènesulfonique	M = 187,2 g.mol ⁻¹
Acide chlorhydrique	M = 36,5 g.mol ⁻¹
Solution concentrée : masse volumique = 1,18 g.mL ⁻¹ ; %(massique) = 36,6 %	
Nitrite de sodium	M = 69,0 g.mol ⁻¹

$$n_0(\text{d'acide 2-amino-5-méthylbenzènesulfonique}) = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{NaNO}_2) = 69,0 \times 5 \times 10^{-2} = 3,45 \text{ g}$$

Soit C la concentration de la solution concentrée. $C = \frac{1,18 \times 10^3 \times 0,365}{36,5} = 11,8 \text{ mol.L}^{-1}$

$$n(\text{H}^+_{\text{aq}}) \text{ nécessaire} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} = V \times C \times 10^{-3} \text{ d'où } V = 8,5 \text{ mL}$$

3.2.5. Calculer la masse de colorant obtenue si le rendement est 40%

$$M(\text{colorant}) = 187,2 - 2 + 14 + 188,2 - 1 = 375,4 + 11 = 386,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m = 386,4 \times 0,4 \times 0,05 = 386,4 \times 0,02 = 7,7 \text{ g}$$

3.3. Structure et couleur des cheveux

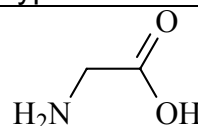
3.3.1. Structure des cheveux

3.3.1.1. Quelle est la protéine constitutive des cheveux ?

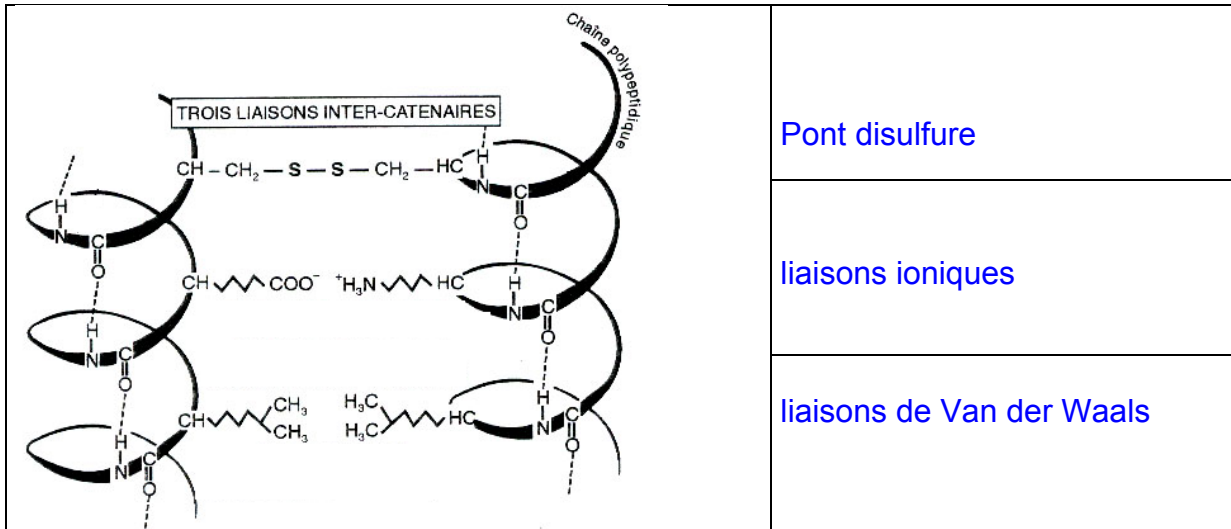
La kératine

3.3.1.2. Cette protéine est un enchaînement de quel type de molécules organiques ? Donner la formule de la plus simple des molécules de ce type.

Acide aminé



3.3.1.3. 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. Nommer les trois types de liaisons inter-caténares en utilisant les cadres ci-dessous :



3.3.1.4. Comment appelle-t-on la liaison formée lors de la dimérisation de deux acides aminés ?

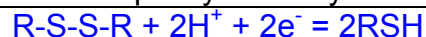
Liaison peptidique

3.3.1.5. Du point de vue microscopique, comment explique-t-on que les cheveux n'ont plus de tenue lorsqu'ils sont mouillés ?

Les liaisons de Van der Waals et salines sont détruites au profit de liaisons de solvation avec H₂O

3.3.1.6. Une permanente se fait en deux étapes.

Ecrire la demi équation redox du couple cystine / cystéine noté RSSR/RSH



3.3.1.7. Pour la première étape, quelle propriété chimique doit avoir le produit utilisé ? Donner un exemple de produit utilisable dans cette première étape

Réducteur

thioglycolate d'ammonium (acide thioglycolique en milieu ammoniacal)

3.3.1.8. En utilisant l'exemple du couple cystine/cystéine, indiquer la modification chimique qui a lieu au niveau du cheveu.

Coupure des ponts disulfure

3.3.1.9. Pour la deuxième étape, quelle propriété doit avoir le produit utilisé ? Donner un exemple de produit utilisable dans cette deuxième étape

Oxydant

H₂O₂

3.3.1.10. En utilisant l'exemple du couple cystine/cystéine, indiquer la modification chimique qui a lieu au niveau du cheveu.

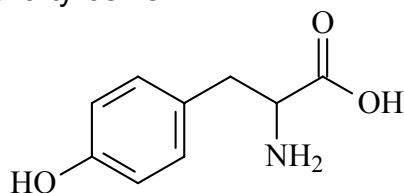
Reformation des ponts disulfure

3.3.2. Coloration des cheveux

3.3.2.1. Quel est le pigment des cheveux foncés ?

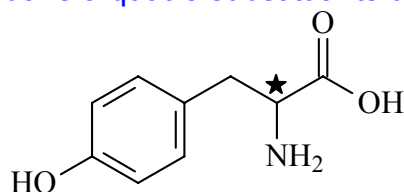
La mélanine

3.3.2.2. Ce pigment est un polymère de l'indole-5,6-quinone elle-même formée par oxydations enzymatiques de la tyrosine :

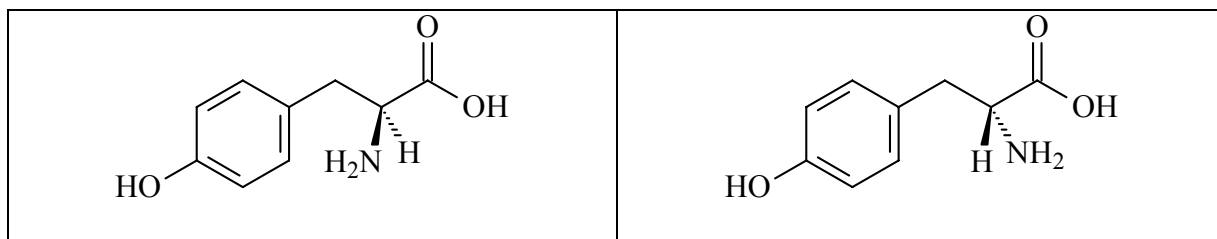


3.3.2.3. Montrer que cette molécule comporte un carbone asymétrique qu'on repérera par la notation C*.

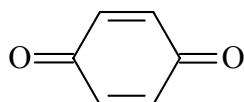
C* : carbone à quatre substituants différents



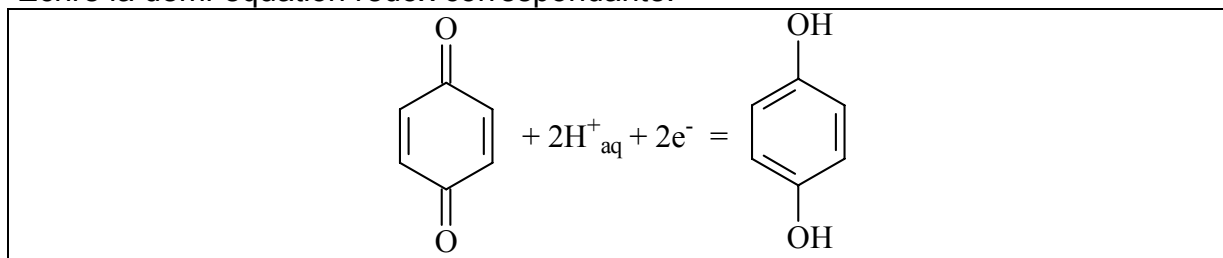
3.3.2.4. Représenter les deux énantiomères de la tyrosine



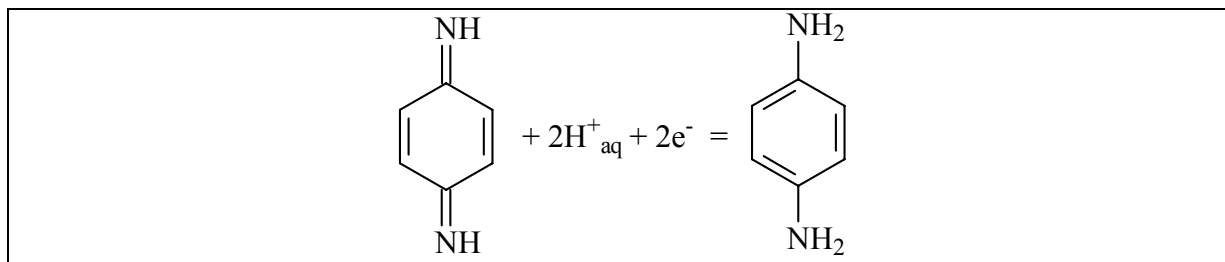
3.3.2.5. Le 4-hydroxyphénol ou 1,4-dihydroxybenzène est susceptible d'être oxydé en benzoquinone de formule :



Ecrire la demi-équation redox correspondante.



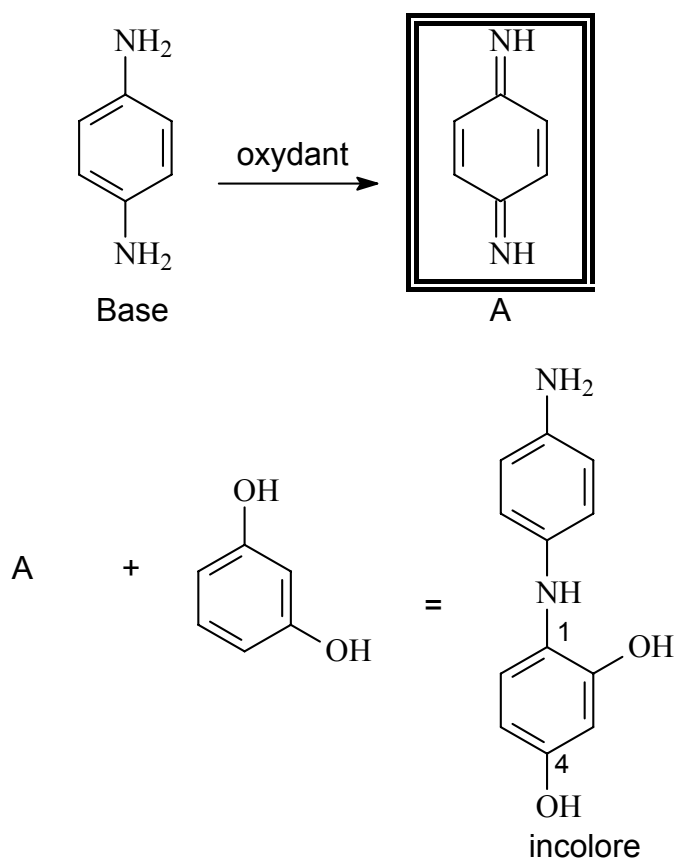
3.3.2.6. Par analogie donner la structure du produit d'oxydation du 1,4-diaminobenzène (4-aminoaniline) ainsi que la demi-équation redox correspondante.



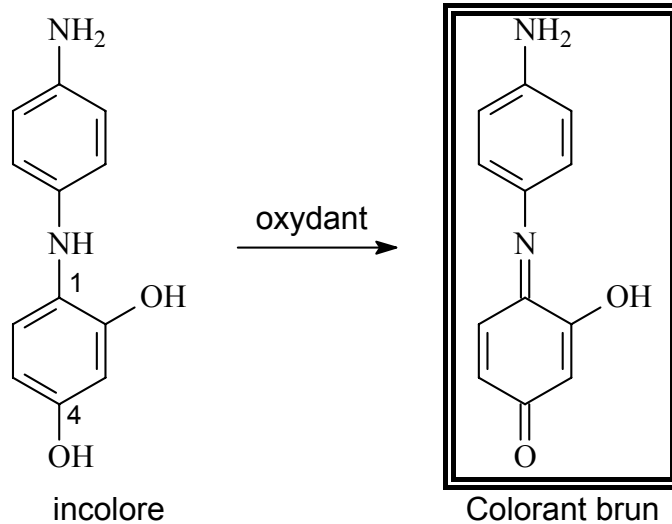
3.3.2.7. Une teinture des cheveux met en jeu

- un précurseur (ou base)
- un coupleur
- un oxydant.

Compléter le schéma ci-dessous en donnant la structure de A.



3.3.2.8. Donner la formule du colorant brun sachant que l'oxydation ne porte que sur les atomes de carbone numérotés (1) et (4) dans le cycle inférieur.



3.3.2.9. Quel est l'oxydant utilisé ?

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène

3.3.2.10. Qu'est-ce qu'un groupe chromophore ?

Un groupement fonctionnel qui absorbe la lumière

3.3.2.11. Donner deux exemples

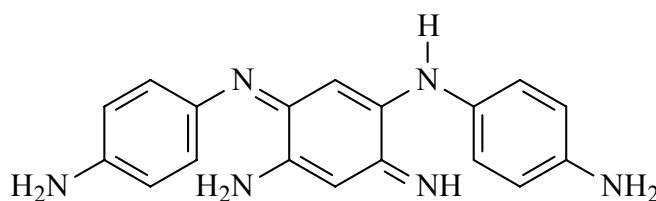
C=C

N=N

3.3.2.12. Quel est le domaine des longueurs d'onde du visible ?

400 à 800 nm.

3.3.2.13. Dans quel domaine de couleur du spectre visible cette molécule va-t-elle absorber ?



colorant bleu-violet

Jaune.

3.3.2.14. Quelle est la couleur d'un produit qui n'absorbe que vers 320 nm ?

Incolore

4- EMBALLAGES ET CHIMIE LORRAINE



Les produits cosmétiques sont commercialisés dans des emballages très divers faisant l'objet d'études "marketing" importantes. La nature de ces emballages va des polymères les plus courants à des produits très recherchés comme le cristal pour le flaconnage de certains parfums de luxe. Certains de ces matériaux sont élaborés en Lorraine.

4.1. Quelle différence y a-t-il entre la composition du verre et celle du cristal ?

Présence de l'élément plomb dans le cristal

4.2 Donner deux constituants majeurs nécessaires à la fabrication du verre

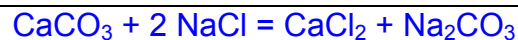
Le carbonate de sodium et la silice : Na_2CO_3 et SiO_2

4.3 L'un de ces constituants est, pour la France, produit exclusivement en Lorraine, lequel ?

Le carbonate de sodium Na_2CO_3

4.4. A partir de quelles matières premières ? Ecrire l'équation associée à la réaction entre ces matières premières.

Carbonate de calcium et chlorure de sodium



4.5. Citer un site de production de ce constituant.

Dombasle ; La Madeleine

4.6. Quelle réaction a lieu dans un four à chaux ?



4.7. Qu'est-ce qu'un polymère ?

Substance constituée de macromolécules.

Macromolécule : molécule de masse molaire moléculaire élevée, généralement constituée par la répétition en grand nombre d'atomes ou de groupes d'atomes appelés unités constitutives et dérivant de molécules de faible masse molaire moléculaire.

4.8. Citer trois polymères de synthèse

Polyéthylène	polypropylène	polychlorure de vinyle
--------------	---------------	------------------------

4.9. Donner les noms et les formules des monomères correspondants

Ethène	propène	chlorure de vinyle
C_2H_4	C_3H_6	$CH_2=CHCl$

4.10. Le monomère d'un polymère courant comporte un cycle aromatique, donner son nom et sa formule développée

Styrène	$C_6H_5-CH=CH_2$
---------	------------------

4.11. Quel est le nom chimique et le sigle du verre organique ?

POLYMETHACRYLATE DE METHYLE	PMMA
-----------------------------	------

4.12. Autour de quel site lorrain sont produits la plupart des polymères évoqués ci-dessus ?

CARLING (57)

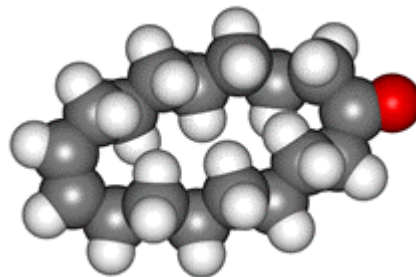
4.13. Quelle est la raison historique de cette localisation ?

Carbochimie

4.14. Citer un polymère naturel.

Soie , cellulose , caoutchouc

5 - AUTOUR DES MOLECULES ODORANTES



5.1. Quelle est la capitale de la parfumerie en France ?

GRASSE

5.2. Citer 3 noms de grands groupes de la parfumerie:

L'OREAL ; LVMH ; UNILEVER ; PROCTER & GAMBLE ; SANOFI ; CLARINS ; WELLA

5.3. Les muscs sont très utilisés en parfumerie ; historiquement, la muscone était prélevée sur un animal.

Une solution de dibrome dans le benzène se décolore rapidement en présence de muscone, de même qu'une solution aqueuse de permanganate de potassium.

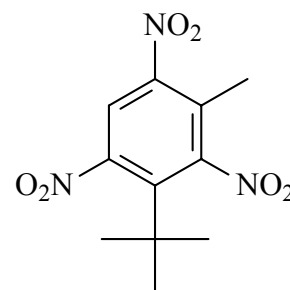
En présence de muscone, une solution alcoolique de 2,4-dinitrophénylhydrazine donne un abondant précipité jaune orangé.

Quelles informations sur la structure de la molécule de muscone peut-on tirer des résultats de ces deux expériences ?

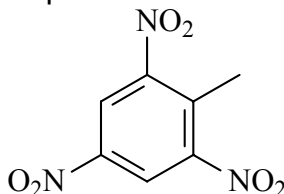
Présence d'une double liaison C=C

Présence d'un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone)

5.4. En 1888, le parfumeur Albert BAUR découvrit que le composé ci-contre avait une odeur musquée et l'utilisa dans ses parfums



Ce composé peut être synthétisé à partir du réactif suivant :



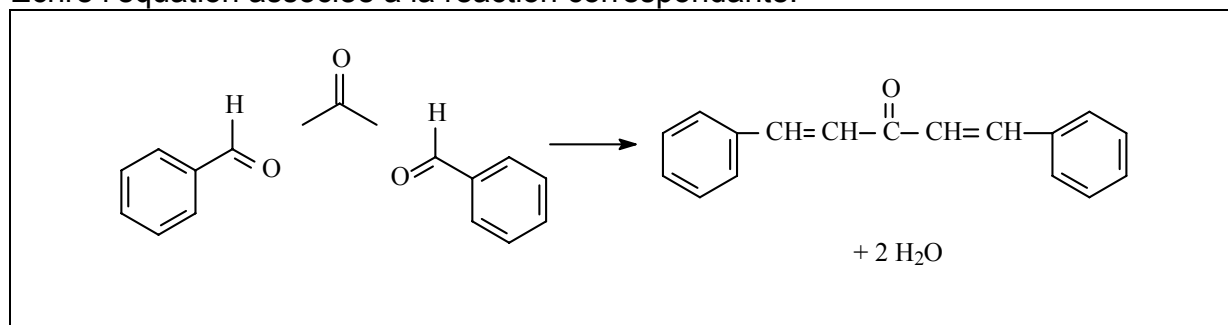
Quel est le nom **commun** de ce composé ?

TNT

5.5. Pour quelle utilisation est-il particulièrement célèbre ?

Explosif

5.6. Vous avez réalisé la synthèse de la cinnamome de formule brute $C_{17}H_{14}O$ à partir de deux réactifs : la propanone et le benzaldéhyde. Ecrire l'équation associée à la réaction correspondante.



5.7. 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
- On fait réagir de l'acide 4-nitrobenzoïque avec de l'éthanol pour donner du 4-nitrobenzoate d'éthyle
- On fait réagir du 4-nitrobenzoate d'éthyle avec du zinc en milieu alcoolique pour donner du 4-aminobenzoate d'éthyle ou benzocaïne

Donner les formules des trois espèces suivantes :

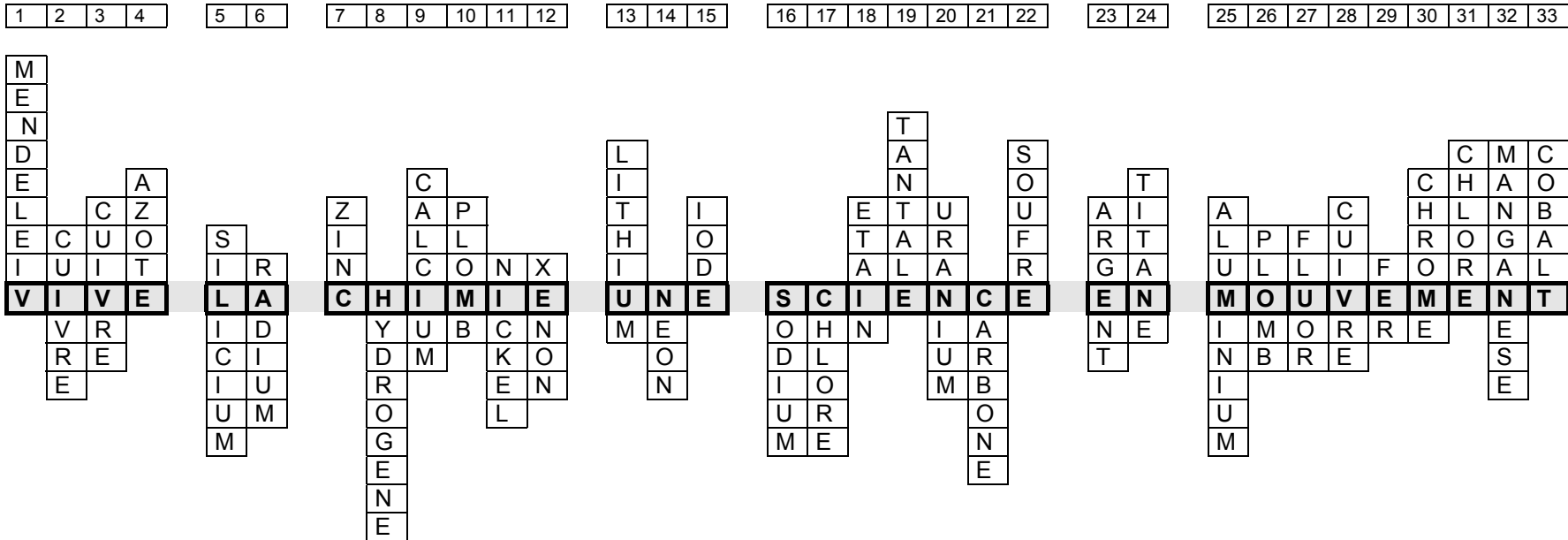
acide 4-nitrobenzoïque	
4-nitrobenzoate d'éthyle	
4-aminobenzoate d'éthyle	

5.8. L'ionone, de formule $C_{13}H_{20}O$ ($M(\text{ionone}) = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à l'état très dilué, a une odeur de violette, encore perceptible à la concentration de 2×10^4 molécules par cm^3 . Quelle est alors la masse d'ionone dans une salle de 40 m^3 .

$$m = 2,55 \cdot 10^{-10} \text{ g.}$$

5.9. De nombreux apéritifs et digestifs sont élaborés à partir de plantes. Indiquer pour chaque boisson le nom de la plante utilisée.

Suze	gentiane
Pastis	Badiane, anis
Vodka	pomme de terre



Votre connaissance des éléments chimiques va vous permettre de découvrir le **cri du cœur du participant aux olympiades**
 (cases en gras)

- | | | |
|--|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Il a été le premier à les classer. 2. Métal rouge, très bon conducteur. 3. Le précédent, un peu décalé. 4. Très abondant dans l'air. 5. Très abondant dans l'écorce terrestre : heureusement, sans lui, pas de « puces ». 6. Découvert en 1898 par les CURIE. 7. LECLANCHE en a fait une électrode. 8. A peut-être un grand avenir comme source d'énergie. 9. Dans une matière première essentielle pour Solvay à Dombasle. 10. Devenu indésirable dans nos logements. 11. Allié à l'acier, il le protège contre l'oxydation. | <ol style="list-style-type: none"> 12. Gaz rare, utilisé dans les lampes pour autos 13. Constituant des piles « bouton ». 14. Gaz rare, associé à une forme d'éclairage. 15. Dans le varech ; utilisé dans certains traitements de la thyroïde. 16. Métal mou, constituant d'un hydroxyde courant. 17. Gaz de couleur verdâtre, suffocant. 18. Mat ou brillant, se rencontre maintenant dans des objets décoratifs. 19. C'est aussi le nom d'un supplce. 20. Est utilisé pour produire 80% de l'électricité en France. 21. Capable de former de longues chaînes très stables. | <ol style="list-style-type: none"> 22. Permet de former des « ponts » dans nos cheveux. 23. Ses sels sont utilisés en photographie 24. Très utilisé en construction aéronautique. 25. En feuille, il emballe beaucoup 26. « Baccarat »-marque déposée-, en utilise beaucoup. 27. Très électronégatif ; prévient les caries. 28. Se substitue au 10 dans la maison. 29. A fait la richesse de la Lorraine dans une époque récente. 30. Un revêtement brillant. 31. Désinfectant de piscine. 32. Un grand classique en oxydo-réduction. 33. En bombe, utilisé par le médecin. |
|--|---|---|